

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-097098

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/083  
G03G 9/087  
G03G 9/09  
G03G 9/08  
G03G 15/01  
G03G 15/20  
G03G 15/20  
G03G 15/20

(21)Application number : 09-198025

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 24.07.1997

(72)Inventor : KASUYA TAKASHIGE  
URAWA MOTOO  
MARUYAMA KAZUO  
YUSA HIROSHI  
TAKANO MASAO  
KARAKI YUKI  
NOZAWA KEITA

(30)Priority

Priority 08216845 Priority 31.07.1996 Priority JP

## (54) MAGNETIC BLACK TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE AND MULTICOLOR OR FULL-COLOR IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a magnetic black toner having easily adjustable luster and capable of forming a high grade image having moderate luster with high transfer efficiency.

SOLUTION: This magnetic black toner contains 1st inorg. fine powder besides magnetic black toner particles contg. a bonding resin, 30-200 pts.wt. magnetic substance based on 100 pts.wt. of the bonding resin and 1st solid wax having the main heat absorption peak by DSC in the range of 60-120° C. The ratio (Mw/Mn) of the wt. average mol.wt. Mw of the wax to the number average mol.wt. Mn is 1.0-2.0. In the mol.wt. distribution of the THF-soluble component of the bonding resin, the content (M1) of a part whose mol.wt. is <50,000 is 40-70%, the content (M2) of a part whose mol.wt. is 50,000-500,000 is 20-45%, the content (M3) of a part whose mol.wt. is >500,000 is 2-25% and the relation of  $M1 \geq M2 > M3$  is satisfied. The ratio of the viscoelasticity  $\tan \delta$  of the bonding resin at 150° C to that at 100° C is  $\geq 1$  and the values Emin and Emax at 150-190° C are in the range of 0.5-3.0.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3347646

[Date of registration] 06.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-97098

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I		
G 0 3 G	9/083	G 0 3 G	9/08	1 0 1
	9/087		15/01	1 1 4 A
	9/09		15/20	1 0 1
	9/08			1 0 3
15/01	1 1 4			1 1 1
審査請求 未請求 請求項の数58 O L (全 29 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平9-198025	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月24日	(72) 発明者	粕谷 貴重 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-216845	(72) 発明者	浦和 茂登男 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32) 優先日	平8(1996) 7月31日	(72) 発明者	丸山 一夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 渡辺 敬介 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷潜像現像用磁性黒色トナー及びマルチカラー又はフルカラー画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 光沢度の調整が容易で適度に光沢度のある高品位な画像を高い転写効率で形成し得る磁性黒色トナーを提供する。

【解決手段】 結着樹脂、磁性体及び第1の固体ワックスを含有する磁性黒色トナー粒子と、第1の無機微粉体とを有する静電荷潜像現像用磁性黒色トナーであり、結着樹脂100重量部に対し、磁性体が30～200部含有され；第1の固体ワックスはDSC吸熱メインピークが60～120℃の範囲にあり、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と数平均分子量(M<sub>n</sub>)の比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.0～2.0であり；結着樹脂のTHF可溶分の分子量分布が、分子量5万未満の成分の含有量(M<sub>1</sub>)が40～70%、5万乃至50万(M<sub>2</sub>)が20～45%、50万を超えるもの(M<sub>3</sub>)が2～25%であり、且つ、M<sub>1</sub>≥M<sub>2</sub>>M<sub>3</sub>を満足し；温度100℃における粘弾性t<sub>a n δ</sub>の値Cと、150℃の値Dとの比D/Cが1以上で、150℃乃至190℃の値E<sub>m n</sub>及びE<sub>m x</sub>が0.5乃至3.0の範囲にある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 少なくとも結着樹脂、磁性体及び第1の固体ワックスを含有する磁性黒色トナー粒子と、

(b) 第1の無機微粉体とを有する静電荷潜像現像用磁性黒色トナーであり、(i) 結着樹脂100重量部に対し、磁性体が30～200重量部含有され、(i

i) 第1の固体ワックスはDSC吸熱メインピークが60～120℃の範囲にあり、(i i i) 第1の固体ワックスの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが1.0～2.0であり、(i v)

結着樹脂はTHF不溶分が5重量%以下であり、

(v) 結着樹脂は、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量5万未満の成分の含有量(M1)が40～70%であり、分子量5万乃至50万の成分の含有量(M2)が20～45%であり、分子量50万を超える成分の含有量(M3)が2～25%であり、且つ、 $M1 \geq M2 > M3$ を満足し、(v i) 該磁性トナーは温度100℃における粘弾性 $\tan \delta$ の値Cと、150℃における粘弾性 $\tan \delta$ の値Dとの比D/Cの値が1以上であり、温度150℃乃至190℃の範囲における粘弾性 $\tan \delta$ の値 $E_{mn}$ 及び $E_{mx}$ が0.5乃至3.0の範囲にあることを特徴とする静電荷潜像現像用磁性黒色トナー。

【請求項2】 粘弾性 $\tan \delta$ の値 $E_{mn}$ 及び $E_{mx}$ が1.0乃至2.0である請求項1に記載の磁性黒色トナー。

【請求項3】 磁性黒色トナー粒子は、形状係数SF-1の値が110～180であり、形状係数SF-2の値が110～140であり、SF-2の値から100を引いた値BとSF-1の値から100を引いた値Aとの比率B/Aの値が1.0以下である請求項1又は2に記載の磁性黒色トナー。

【請求項4】 磁性黒色トナー粒子は、形状係数SF-1の値が120～160であり、形状係数SF-2の値が115～140である請求項1乃至3のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項5】 結着樹脂が、スチレン系共重合体である請求項1乃至4のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項6】 第1の無機微粉体がチタニア微粉体、アルミナ微粉体、シリカ微粉体及びその複酸化物の微粉体からなるグループから選ばれる1種以上の無機微粉体である請求項1乃至5のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項7】 第1の無機微粉体が疎水化処理された疎水性無機微粉体である請求項1乃至6のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項8】 疎水化無機微粉体が少なくともシリコンオイルで処理されたものである請求項7に記載の磁性黒色トナー。

【請求項9】 第1の無機微粉体は、平均一次粒径が3

0nm以下である請求項1乃至8のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項10】 磁性黒色トナー粒子は、さらに平均一次粒径が30nmを超える第2の無機微粉体と混合されている請求項1乃至9のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項11】 第2の無機微粉体は、球形度 $\Psi$ が0.90以上である請求項10に記載の磁性黒色トナー。

【請求項12】 磁性黒色トナー粒子は、さらに平均一次粒径が30nmを超える樹脂微粉体と混合されている請求項1乃至9のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項13】 樹脂微粉体は、球形度 $\Psi$ が0.90以上である請求項1乃至9のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項14】 磁性黒色トナーは、重量平均粒径が4乃至8 $\mu$ mである請求項1乃至13のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項15】 第1の固体ワックスは、低分子量炭化水素ワックスである請求項1乃至14のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項16】 第1の固体ワックスは、低分子量ポリエチレンワックスである請求項1乃至15のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項17】 第1の固体ワックスは、長鎖アルキルアルコールワックスである請求項1乃至15のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項18】 結着樹脂100重量部当り、磁性体が30乃至200重量部含有され、第1の固体ワックスが0.5乃至8重量部含有されている請求項1乃至17のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項19】 結着樹脂100重量部当り、磁性体が50乃至150重量部含有され、第1の固体ワックスが1乃至8重量部含有されている請求項1乃至17のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項20】 第1の無機微粉体は、ジメチルシリコンオイルで表面処理されたシリカ微粉体である請求項1乃至19のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項21】 シリコンオイルで処理されたシリカ微粉体は、磁性トナー粒子100重量部当り0.5乃至5重量部外添されている請求項20に記載の磁性黒色トナー。

【請求項22】 第1の固体ワックスは、数平均分子量(Mn)が350乃至2000である請求項1乃至21のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項23】 第1の固体ワックスは、数平均分子量(Mn)が400乃至1000である請求項1乃至21のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項24】 磁性黒色トナー粒子は、普通紙上に該磁性トナーのベタ黒画像を、加熱ローラーとして外径40mmのアルミ芯金上に厚さ3mmのシリコンゴム層

と最外層として50 $\mu$ mのPFA層を設けた長さ30cmのものを用い、加圧ローラーとして外径40mmアルミ芯金上に2mmのシリコンゴム層と最外層として50 $\mu$ mのPFA層を設けた長さ30cmのものを用い、加圧力45kg、定着ニップ幅6.5mm、定着速度を120mm/sとして加熱ローラーの表面温度を190℃に設定して、加熱ローラーに対してシリコンオイルを塗布することなく、オイルレス定着した際のグロス値が5乃至30であるグロス特性を有する請求項1乃至23のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項25】 磁性黒色トナー粒子は、結着樹脂、磁性体及び第1の固体ワックスを少なくとも有する混合物を熔融混練し、混練物を冷却し、冷却された混練物を粉碎することにより生成された磁性黒色トナー粒子である請求項1乃至24のいずれかに記載の磁性黒色トナー。

【請求項26】 (1) 静電荷潜像が非磁性イエロートナーを有する現像剤で現像されて静電荷潜像担持体上にイエロートナー像を形成し、次いでイエロートナー像が中間転写体を介して又は介さずに転写材へ転写され；

(2) 静電荷潜像が非磁性マゼンタトナーを有する現像剤で現像されて静電荷潜像担持体上にマゼンタトナー像を形成し、次いでマゼンタトナー像が中間転写体を介して又は介さずに転写材へ転写され；

(3) 静電荷潜像が非磁性シアントナーを有する現像剤で現像されて静電荷潜像担持体上にシアントナー像を形成し、次いでシアントナー像が中間転写体を介して又は介さずに転写材へ転写され；

(4) 静電荷潜像が磁性黒色トナーで現像されて、静電荷潜像担持体上に磁性黒色トナー像を形成し、次いで磁性黒色トナー像を中間転写体を介して又は介さずに転写材へ転写し、

(5) 転写材上のイエロートナー像、マゼンタトナー像、シアントナー像及び磁性黒色トナー像をオイル塗布装置を有していない加熱加圧定着装置で加熱加圧定着し、転写材にマルチカラー又はフルカラー画像を形成する画像形成方法であり、

該磁性黒色トナーは、(a) 少なくとも結着樹脂、磁性体及び第1の固体ワックスを含有する磁性黒色トナー粒子と、(b) 第1の無機微粉体とを有する静電荷潜像現像用磁性黒色トナーであり、(i) 結着樹脂100重量部に対し、磁性体が30～200重量部含有され、

(ii) 第1の固体ワックスはDSC吸熱メインピークが60～120℃の範囲にあり、(iii) 第1の固体ワックスの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが1.0～2.0であり、(iv) 結着樹脂はTHF不溶分が5重量%以下であり、

(v) 結着樹脂は、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量5万未満の成分の含有量(M1)が40～70%であり、分子量5万乃至50万の成分の含有量(M2)が20～45%であり、分子量50万を

超える成分の含有量(M3)が2～25%であり、且つ、 $M1 \geq M2 > M3$ を満足し、(vi) 該磁性トナーは温度100℃における粘弾性 $\tan \delta$ の値Cと、150℃における粘弾性 $\tan \delta$ の値Dとの比D/Cの値が1以上であり、温度150℃乃至190℃の範囲における粘弾性 $\tan \delta$ の値 $E_{min}$ 及び $E_{max}$ が0.5乃至3.0の範囲にあることを特徴とする画像形成方法。

【請求項27】 非磁性イエロートナーは、結着樹脂100重量部、イエロー着色剤1乃至20重量部及びDSC吸熱メインピークが60～120℃の第2の固体ワックス5～40重量部を少なくとも含有している非磁性イエロートナー粒子を有し、

非磁性マゼンタトナーは、結着樹脂100重量部、マゼンタ着色剤1乃至20重量部及びDSC吸熱メインピークが60～120℃の第3の固体ワックス5～40重量部を少なくとも含有している非磁性マゼンタトナー粒子を有し、

非磁性シアントナーは、結着樹脂100重量部、シアン着色剤1乃至20重量部及びDSC吸熱メインピークが60～120℃の第4の固体ワックス5～40重量部を少なくとも含有している非磁性シアントナー粒子を有している請求項26に記載の画像形成方法。

【請求項28】 第2の固体ワックス、第3の固体ワックス及び第4の固体ワックスは、固体エステルワックスである請求項26又は27に記載の画像形成方法。

【請求項29】 非磁性イエロートナー粒子は、形状係数SF-1が100～160であり、非磁性マゼンタトナー粒子は、形状係数SF-1が100～160であり、非磁性シアントナー粒子は、形状係数SF-1が100～160である請求項26乃至28のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項30】 非磁性イエロートナー粒子は、形状係数SF-1が100～150であり、非磁性マゼンタトナー粒子は、形状係数SF-1が100～150であり、非磁性シアントナー粒子は、形状係数SF-1が100～150である請求項26乃至28のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項31】 非磁性イエロートナー粒子は、形状係数SF-1が100～125であり、非磁性マゼンタトナー粒子は、形状係数SF-1が100～125であり、非磁性シアントナー粒子は、形状係数SF-1が100～125である請求項26乃至28のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項32】 非磁性イエロートナー粒子、非磁性マゼンタトナー粒子及び非磁性シアントナー粒子は、重合性ビニルモノマー、着色剤、固体ワックス及び磁性ポリマーを少なくとも含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中で造粒して重合性単量体組成物の粒子を生成し、水系媒体中で重合性単量体組成物の粒子中の重合性ビニルモノマーを重合することにより生成したトナー粒子で

ある請求項26乃至31のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項33】 加熱加圧定着装置は、最外層にフッ素樹脂層を有する加熱ローラーと最外層にフッ素樹脂層を有する加圧ローラーとを有している請求項26乃至32のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項34】 非磁性イエロートナー、非磁性マゼンタトナー及び非磁性シアントナーは、普通級上のベタカラー画像を、加熱ローラーとして外径40mmのアルミ芯金上に厚さ3mmのシリコンゴム層と最外層として50 $\mu$ mのPFA層を設けた長さ30cmのものをを用い、加圧ローラーとして外径40mmのアルミ芯金上に厚さ2mmのシリコンゴム層と最外層として50 $\mu$ mのPFA層を設けた長さ30cmのものをを用い、加圧力45kg、定着ニップ幅6.5mm、定着速度を120mm/sとして加熱ローラーの表面温度を190℃に設定して、加熱ローラーに対してシリコンオイルを塗布することなくオイルレス定着した際のグロス値が10乃至30であるグロス特性を有する請求項26乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 トナーは、150℃から190℃の範囲における粘弾性 $\tan \delta$ の値 $E_{\max}$ 及び $E_{\min}$ が1.0乃至2.0である請求項26乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 磁性黒色トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が110~180であり、形状係数 $SF-2$ の値が110~140であり、 $SF-2$ の値から100を引いた値Bと $SF-1$ の値から100を引いた値Aとの比率 $B/A$ の値が1.0以下である請求項26乃至35のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項37】 磁性黒色トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ の値が120~160であり、形状係数 $SF-2$ の値が115~140である請求項26乃至36のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項38】 結着樹脂が、スチレン系共重合体である請求項26乃至37のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項39】 第1の無機微粉体がチタニア微粉体、アルミナ微粉体、シリカ微粉体及びその複酸化物の微粉体からなるグループから選ばれる1種以上の無機微粉体である請求項26乃至38のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項40】 第1の無機微粉体が疎水化处理された疎水性無機微粉体である請求項26乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項41】 疎水化無機微粉体が少なくともシリコンオイルで処理されたものである請求項40に記載の画像形成方法。

【請求項42】 第1の無機微粉体は、平均一次粒径が30nm以下である請求項26乃至41のいずれかに記

載の画像形成方法。

【請求項43】 磁性黒色トナー粒子は、さらに平均一次粒径が30nmを超える第2の無機微粉体と混合されている請求項26乃至42のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項44】 第2の無機微粉体は、球形度 $\Psi$ が0.90以上である請求項43に記載の画像形成方法。

【請求項45】 磁性黒色トナー粒子は、さらに平均一次粒径が30nmを超える樹脂微粉体と混合されている請求項26乃至42のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項46】 樹脂微粉体は、球形度 $\Psi$ が0.90以上である請求項45に記載の画像形成方法。

【請求項47】 磁性黒色トナーは、重量平均粒径が4乃至8 $\mu$ mである請求項26乃至46のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項48】 第1の固体ワックスは、低分子量炭化水素ワックスである請求項26乃至47のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項49】 第1の固体ワックスは、低分子量ポリエチレンワックスである請求項26乃至48のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項50】 第1の固体ワックスは、長鎖アルキルアルコールワックスである請求項26乃至47のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項51】 結着樹脂100重量部当たり、磁性体が30乃至200重量部含有され、第1の固体ワックスが0.5乃至8重量部含有されている請求項26乃至50のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項52】 結着樹脂100重量部当たり、磁性体が50乃至150重量部含有され、第1の固体ワックスが1乃至8重量部含有されている請求項26乃至51のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項53】 第1の無機微粉体は、ジメチルシリコンオイルで表面処理されたシリカ微粉体である請求項26乃至52のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項54】 シリコンオイルで処理されたシリカ微粉体は、磁性トナー粒子100重量部当たり0.5乃至5重量部外添されている請求項26乃至53のいずれかに記載の画像形成方法

【請求項55】 第1の固体ワックスは、数平均分子量( $M_n$ )が350乃至2000である請求項26乃至54のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項56】 第1の固体ワックスは、数平均分子量( $M_n$ )が400乃至1000である請求項26乃至54のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項57】 磁性黒色トナー粒子は、普通紙上に該磁性トナーのベタ黒画像を、加熱ローラーとして外径40mmのアルミ芯金上に厚さ3mmのシリコンゴム層と最外層として50 $\mu$ mのPFA層を設けた長さ30cmのものをを用い、加圧ローラーとして外径40mmアル

ミ芯金上に2mmのシリコンゴム層と最外層として50 $\mu$ mのPFA層を設けた長さ30cmのものを、加圧力45kg、定着ニップ幅6.5mm、定着速度を120mm/sとして加熱ローラーの表面温度を190℃に設定して、加熱ローラーに対してシリコンオイルを塗布することなく、オイルレス定着した際のグロス値が5乃至30であるグロス特性を有する請求項26乃至56のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項58】 磁性黒色トナー粒子は、結着樹脂、磁性体及び第1の固体ワックスを少なくとも有する混合物を溶融混練し、混練物を冷却し、冷却された混練物を粉碎することにより生成された磁性黒色トナー粒子である請求項26乃至57のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法などにおける静電荷潜像を現像するために用いられる磁性トナー及び該磁性トナーを使用する画像形成方法に関する。詳しくは、本発明は、静電荷潜像担持体上にトナー像を形成後、中間転写体を介して又は介さずに転写材上に転写画像形成する複写機、プリンター、ファックス等に用いられる静電荷潜像現像用磁性黒色トナー及びマルチカラー又はフルカラー画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行ってトナーを形成し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー像を転写した後、熱、圧力、加熱加圧等により転写材上にトナー像を定着して複写物又はプリントを得るものである。

【0003】 静電荷潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法等が知られている。さらには、磁性トナーを用い、固定磁石を内包している回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間の電界中を飛翔させる方法も知られている。

【0004】 一成分現像方式は二成分方式のようにフェライト粒子等のキャリア粒子が不要なため、現像装置自体を小型化し軽量化できる。二成分現像方式は二成分現像剤中のトナー濃度を一定に保つ必要があるため、トナー濃度を検知し、必要量のトナーを補給する装置が必要である。そのため、現像装置が大きくなりやすい。一成分現像方式ではこのような装置は必要とならないため、現像装置は小さく軽くすることが可能である。

【0005】 近年では電子写真法を用いた複写機、プリンター、ファックス等においてはカラー化の需要が高まってきている。

【0006】 一般にカラートナーは、その色味の関係から磁性体を含有した磁性カラートナーを用いることが困

難なため、非磁性カラートナーが用いられる。

【0007】 非磁性カラートナーと磁性黒色トナーでは画像の光沢度に差が生じやすく、非磁性カラートナーと磁性黒色トナーとが混在したカラー画像の品位が低下していたものである。トナーの粘弾性に関しては、特開昭63-259575号公報、同63-296065号公報、特開平3-231757号公報に記載されているが、これらに記載のトナーの定着を試みたが、何れもオイルレス加熱加圧定着器を用いた場合は、定着性及び光沢度がマルチカラー又はフルカラー画像の形成には不十分なものであった。このように、磁性黒色トナーと非磁性カラートナーとを同時にオイルレス定着する場合には、オフセットを生ずることなく画像の光沢度のバランスがとれていることが重要である。

【0008】 従来、マルチカラー又はフルカラー画像を形成する際の定着手段として、オイル塗布装置を有する加熱加圧装置が使用されている。例えば、図12に示す加熱加圧装置が使用されている。図12において、定着手段である加熱ローラー29は、例えばアルミ製の芯金上にRTV（室温加硫型）シリコンゴム層、この外側にはフッ素ゴム層、この外側にHTV（高温加硫型）シリコンゴム層を有している。

【0009】 一方、加圧手段である加圧ローラー30は、例えばアルミ芯金上にRTVシリコンゴム層、この外側にはフッ素ゴム層、この外側にHTVシリコンゴム層を有している。

【0010】 加熱ローラー29には発熱手段であるハロゲンヒータ36が配置され、加圧ローラー30には同じくハロゲンヒータ37が芯金内に配設されて両面からの加熱を行っている。加熱ローラー29に対しては、オイル塗布装置Oによりオイルが塗布される。オイル塗布装置Oはオイルパン40内のジメチルシリコンオイル41を、オイル汲み上げローラー42及びオイル塗布ローラー43を経由してオイル塗布量調節ブレード44でオイル塗布量を規制して加熱ローラー29上に塗布している。この様な、オイル塗布装置を有する加熱加圧定着装置では、トナー画像の定着時におけるオフセット現象が良好に抑制できる反面、定着画像がオイルで汚れやすいという問題点を有している。さらに、オイル塗布装置を有することにより定着装置が大きくなってしまう。

【0011】 そのため、オイルレス定着方式による高品質な定着画像を形成し得るマルチカラー画像又はフルカラー画像を形成し得る画像形成方法が待望されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記問題点を解決した磁性黒色トナー及びマルチカラー又はフルカラー画像形成方法を提供することにある。

【0013】 本発明の目的は、光沢度の調整が容易で適度に光沢度のある高品位な画像を形成し得る磁性黒色トナー及びマルチカラー又はフルカラー画像形成方法を提

供することにある。

【0014】さらに、本発明の目的は、転写性に優れ、転写残トナーが少なく、ローラー転写方式においても転写中抜けが発生しないか、又はこれらの現象が抑制された磁性黒色トナー及びマルチカラー又はフルカラー画像形成方法を提供することにある。

【0015】さらに、本発明の目的は、幅広い転写電流条件で再転写を防止し、高い転写効率の得られる磁性黒色トナー及びマルチカラー又はフルカラー画像形成方法を提供することにある。

【0016】さらに、本発明の目的は、離型性並びに滑り性に優れ、長期間および多数枚プリント後においても、感光体割れが少ない、磁性黒色トナー及びマルチカラー又はフルカラー画像形成方法を提供することにある。

【0017】さらに、本発明の目的は、静電荷潜像担持体に圧接する部材の汚染による帯電異常や画像欠陥が発生しないか、又はこれらの現象が抑制された磁性黒色トナー及びマルチカラー又はフルカラー画像形成方法を提供することにある。

【0018】さらに、本発明の目的は、磁性黒色トナー、非磁性シアントナー、非磁性イエロートナー、非磁性マゼンタトナーを使用して光沢度のバランスのとれているマルチカラー又はフルカラー画像を形成するための画像形成方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、

(a) 少なくとも結着樹脂、磁性体及び第1の固体ワックスを含有する磁性黒色トナー粒子と、(b) 第1の無機微粉体とを有する静電荷潜像現像用磁性黒色トナーであり、(i) 結着樹脂100重量部に対し、磁性体が30～200重量部含有され、(ii) 第1の固体ワックスはDSC吸熱メインピークが60～120℃の範囲にあり、(iii) 第1の固体ワックスの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが1.0～2.0であり、(iv) 結着樹脂はTHF不溶分が5重量%以下であり、(v) 結着樹脂は、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量5万未満の成分の含有量(M1)が40～70%であり、分子量5万乃至50万の成分の含有量(M2)が20～45%であり、分子量50万を超える成分の含有量(M3)が2～25%であり、且つ、 $M1 \geq M2 > M3$ を満足し、(vi) 該磁性トナーは温度100℃における粘弾性 $\tan \delta$ の値Cと、150℃における粘弾性 $\tan \delta$ の値Dとの比D/Cの値が1以上であり、温度150℃乃至190℃の範囲における粘弾性 $\tan \delta$ の値 $E_{mn}$ 及び $E_{mx}$ が0.5乃至3.0の範囲にあることを特徴とする静電荷潜像現像用磁性黒色トナーに関する。

【0020】さらに、本発明は、(1) 静電荷潜像が非磁性イエロートナーを有する現像剤で現像されて静電荷

潜像担持体上にイエロートナー像を形成し、次いでイエロートナー像が中間転写体を介して又は介さずに転写材へ転写され；

(2) 静電荷潜像が非磁性マゼンタトナーを有する現像剤で現像されて静電荷潜像担持体上にマゼンタトナー像を形成し、次いでマゼンタトナー像が中間転写体を介して又は介さずに転写材へ転写され；

(3) 静電荷潜像が非磁性シアントナーを有する現像剤で現像されて静電荷潜像担持体上にシアントナー像を形成し、次いでシアントナー像が中間転写体を介して又は介さずに転写材へ転写され；

(4) 静電荷潜像が磁性黒色トナーで現像されて、静電荷潜像担持体上に磁性黒色トナー像を形成し、次いで磁性黒色トナー像を中間転写体を介して又は介さずに転写材へ転写し、

(5) 転写材上のイエロートナー像、マゼンタトナー像、シアントナー像及び磁性黒色トナー像をオイル塗布装置を有していない加熱加圧定着装置で加熱加圧定着し、転写材にマルチカラー又はフルカラー画像を形成する画像形成方法であり、

該磁性黒色トナーは、(a) 少なくとも結着樹脂、磁性体及び第1の固体ワックスを含有する磁性黒色トナー粒子と、(b) 第1の無機微粉体とを有する静電荷潜像現像用磁性黒色トナーであり、(i) 結着樹脂100重量部に対し、磁性体が30～200重量部含有され、(ii) 第1の固体ワックスはDSC吸熱メインピークが60～120℃の範囲にあり、(iii) 第1の固体ワックスの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが1.0～2.0であり、(iv) 結着樹脂はTHF不溶分が5重量%以下であり、(v) 結着樹脂は、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量5万未満の成分の含有量(M1)が40～70%であり、分子量5万乃至50万の成分の含有量(M2)が20～45%であり、分子量50万を超える成分の含有量(M3)が2～25%であり、且つ、 $M1 \geq M2 > M3$ を満足し、(vi) 該磁性トナーは温度100℃における粘弾性 $\tan \delta$ の値Cと、150℃における粘弾性 $\tan \delta$ の値Dとの比D/Cの値が1以上であり、温度150℃乃至190℃の範囲における粘弾性 $\tan \delta$ の値 $E_{mn}$ 及び $E_{mx}$ が0.5乃至3.0の範囲にあることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明において、結着樹脂はTHF不溶分の含有量が5重量%以下であり、結着樹脂のTHF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量5万未満の成分の含有量(M1)が40～70%であり、分子量5万乃至50万の成分の含有量(M2)が20～45%であり、分子量50万を超える成分の含有量(M3)が2～25%であり、且つ、 $M1 \geq M2 > M3$ を満

足し得る特徴を有する。

【0022】分子量5万未満の成分の含有量(M1)が40%未満の場合、低温定着性が低下し、逆に70%を超えると耐高温オフセット性、多数枚耐久性が低下する。

【0023】分子量50万を超える成分の分子量(M3)が2未満の場合、耐高温オフセット性及び多数枚耐久性が低下し、25%を超えると低温定着性が低下する。

【0024】分子量5乃至50万の成分量(M2)が20~45%であり、且つ $M1 \geq M2 > M3$ を満足している磁性トナーは、光沢度の調整が容易で適度な光沢度のある高品位な定着画像を形成し得る。すなわち、広い定着温度幅と画像光沢性の両立が図られる。

【0025】結着樹脂のTHF可溶成分の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いTHF(テトラヒドロフラン)溶剤で20時間抽出を行ったサンプルを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定する。M1、M2及びM3はGPCクロマトグラムの面積比をもって重量%とする。

【0026】結着樹脂のTHF可溶成分の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は、2~100を示す樹脂が好ましい。

【0027】結着樹脂は、酸価2~30mg KOH/g(より好ましくは5~25mg KOH/g)を有することが、帯電安定性及び転写性の向上のために好ましい。

【0028】磁性トナーの結着樹脂のガラス転移点(Tg)は定着性、保存性の点から50℃~75℃(さらに好ましくは52℃~70℃)が良い。

【0029】結着樹脂のガラス転移点Tg、あるいはトナーの吸熱ピークの測定には、例えばパーキンエルマー社製のDSC-7のような、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定されるDSC曲線を用いる。

【0030】本発明の磁性トナーは、温度100℃における粘弾性tanδの値Cと、温度150℃における粘弾性tanδの値Dとの比D/Cの値が1以上であり、温度150℃乃至190℃の範囲における粘弾性tanδの値E<sub>max</sub>及びE<sub>min</sub>が0.5乃至3.0であることを特徴をしている。D/C値とE<sub>max</sub>及びE<sub>min</sub>値が前記範囲を満足する場合、適度の画像光沢性をオイルレス定着の場合でも幅広い定着温度範囲で得ることができると同時に、多数枚耐久安定性も満足できる。

【0031】比D/C値が1未満の場合、あるいはE<sub>max</sub>値が3.0を超える場合やE<sub>min</sub>値が0.5未満では光沢度と定着温度範囲のバランスが良くなく、さらに多数枚耐久安定性とを良好に両立しにくい。

【0032】E<sub>max</sub>及びE<sub>min</sub>値が1.0乃至2.0であると更に上記特性が良好となる。粘弾性tanδ値は、例えば粘弾性測定装置RDA-II型(レオメトリックス社製)を用い、測定治具として直径25mmの平行プレートを使用し、測定周波数6.28ラジアン/秒、測定温度80℃から200℃まで毎分1℃で昇温して測定する。

【0033】本発明の磁性トナーは、示差熱分析における吸熱メインピークが温度60℃乃至120℃(さらに好ましくは80℃乃至110℃)にある室温で固体のワックスを有している。ワックスの示差熱分析における吸熱ピークが温度60℃乃至120℃に無い場合は、オイルレス定着において良好な上記効果が十分には得られない。

【0034】上記分子量分布及び粘弾特性を有する結着樹脂と、上記ワックスを組み合わせることで、磁性トナー像の定着画像の光沢性を損なわず、定着性と耐久性の両立が良好に図られる。

【0035】固体ワックスにおいて、DSC吸熱メインピークが60℃乃至120℃にあれば、吸熱サブピークが120℃を超えるところにあっても構わない。

【0036】DSCにおける吸熱サブピークが60℃未満に存在しない固体ワックスが好ましい。DSCにおける吸熱サブピークが60℃未満に存在する固体ワックスを使用する場合は画像濃度が低くなる傾向があり、磁性トナーの保存性も低下する傾向にある。

【0037】DSC吸熱メインピークが60℃乃至120℃にある固体ワックスを磁性トナー粒子に配合することにより、磁性黒色トナーのDSC曲線においてもDSC吸熱メインピークが60℃乃至120℃にあることが好ましい。

【0038】本発明に使用する固体ワックスは、GPCの測定による重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.0~2.0であり、分子量分布が極めてシャープである。

【0039】本発明においては、分子量分布が極めてシャープな固体ワックスを使用することにより、オイルレス定着における良好な耐低温オフセット性及び耐高温オフセット性を達成し、さらに耐ブロッキング性も向上させている。さらに、前記の結着樹脂と分子量分布の極めてシャープな固体ワックスとの組み合わせにより、磁性黒色トナーのオイルレス定着において適度な光沢度と耐オフセット性の両立を達成しているものである。

【0040】ワックスの分子量測定は以下の測定条件で測定される。

【0041】装置 : GPC-150C(ウォーターズ社)

カラム : GMH-HT30cm、2連(東ソー社製)

温度 : 135℃

溶媒 : o-ジクロロベンゼン(0.1wt%アイオノ



ール添加)

流速 : 1.0 ml/min

試料 : 0.15 wt % のワックスを 0.4 ml 注入

【0042】以上の条件で測定し、ワックスの分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink 粘度式から導き出される換算式に基づいてポリエチレン換算することでワックスの分子量を算出する。

【0043】固体ワックスは、数平均分子量が 350 乃至 2000 (より好ましくは 400 乃至 1000) であることが、磁性黒色トナーにおいて、結着樹脂への分散性、耐低温オフセット性、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性、多数枚耐久性の点で、より好ましい。

【0044】固体ワックスとしては、炭素と水素からなる低分子量炭化水素ワックス、OH 基を有する長鎖アルキルアルコールワックス、COOH 基を有する長鎖アルキルカルボン酸ワックス、エステルワックス等が挙げられる。

【0045】低分子量炭化水素ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラムタムの如き石油系ワックス；低分子量ポリエチレンの如き低分子量ポリオレフィンワックス；フィッシュートロブシュワックスの如きポリメチレンワックスが挙げられる。石油系ワックス及び低分子量ポリオレフィンワックスは、通常  $M_w/M_n$  の値が 2.0 を超えているので、 $M_w/M_n$  が 1.0 乃至 2.0 になり、且つ DSC 吸熱メインピークが 60 乃至 120℃ になるように精製する必要がある。

【0046】長鎖アルキルアルコールワックスとしては、炭素数 20 個乃至 200 個を有する長鎖アルキルアルコールの混合物が挙げられる。

【0047】長鎖アルキルカルボン酸ワックスとしては、炭素数 20 個乃至 200 個を有する長鎖アルキルカルボン酸の混合物が挙げられる。

【0048】エステルワックスとしては、カルナバワックスを精製したワックス、キャンデリラワックスを精製したワックス、炭素数 15 個乃至 45 個の長鎖アルキルアルコールと炭素数 15 乃至 45 個の長鎖アルキルカルボン酸とのエステル化合物を主成分とするワックスが挙げられる。特に、磁性黒色トナーには、分子量分布のシャープな低分子量ポリエチレンワックスが好ましい。

【0049】固体ワックスは、結着樹脂 100 重量部当り 0.5 乃至 8 重量部 (より好ましくは 1 乃至 8 重量部) 磁性黒色トナーに含まれていることが、オイルレス定着時における耐低温オフセット性、耐高温オフセット性、光沢度の点で好ましい。

【0050】固体のワックスの DSC 吸熱ピークは、示差熱分析測定装置 (DSC 測定装置)、DSC-7 (パーキンエルマー社製) を用いて、ASTM D3418

-82 に準じて測定する。測定試料は、2~10 mg の範囲内で正確に秤量する。これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲 30~160℃ の間で、昇温速度 10℃/min で、常温常湿下で測定を行う。

【0051】本発明の磁性黒色トナーに使用される結着樹脂としては、ポリスチレン；ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン誘導体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン共重合体；ポリエステル樹脂；エポキシ樹脂が挙げられる。

【0052】スチレン共重合体を構成するためのモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如き二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその誘導体、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルの如き二重結合を有するジカルボン酸及びその誘導体が挙げられる。

【0053】スチレン共重合体は、THF 不溶分の含有量が 5 重量% 以下 (より好ましくは 3 重量% 以下、最も好ましくは 1 重量% 以下) である架橋剤で架橋されたスチレン共重合体が好ましい。

【0054】架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートの如き二重結合を 2 個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；及び 3 個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。

【0055】結着樹脂の THF 不溶分とは、THF 溶媒に対して不溶性となった超高分子ポリマー成分 (実質的に架橋ポリマー) の重量割合を示す。結着樹脂の THF 不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0056】結着樹脂約 1 g を秤量し ( $W_1$  g)、円筒

濾紙（例えば東洋濾紙製No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF100～200mlを用いて6時間抽出し、THF溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する（W<sub>2</sub>g）。結着樹脂のTHF不溶分は下記式から算出される。

【0057】

【数1】

$$\text{結着樹脂のTHF不溶分 (wt\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

【0058】原料段階での結着樹脂のTHF不溶分の含有量及び分子量分布は、トナー粒子を生成するための溶融混練工程を経由すると変化する場合があるので、その場合には、トナー粒子を構成する結着樹脂のTHF可溶分の分子量分布とTHF不溶分の含有量を測定する必要がある。

【0059】トナー粒子を構成する結着樹脂のTHF可溶分は、磁性黒色トナーをトルエンのソックスレー抽出器にかけ、トルエン可溶成分を抽出し、抽出液を固化後

にTHFを使用して分離することが可能である。  
【0060】トナー粒子を構成する結着樹脂のTHF不溶分の含有量は、磁性黒色トナー約1gを秤量し（W<sub>3</sub>g）、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF100～200mlを用いて6時間抽出し、THF溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量の重量（W<sub>4</sub>g）を秤量する。磁性黒色トナー中の磁性体及びワックスの如き結着樹脂成分以外の成分の重量を予め測定しておき、W<sub>5</sub>gとする。THF不溶分は、下記式から求められる。

【0061】

【数2】

$$\text{THF不溶分 (重量\%)} = \frac{W_3 - (W_5 + W_4)}{W_3 - W_5} \times 100$$

【0062】本発明で使用する結着樹脂は、例えば、ステレンモノマー、アクリルモノマー、マレイン酸ハーフエステル、ジビニルベンゼン、10時間半減温度が100℃以上のラジカル重合開始剤を1種又は2種以上を有するモノマー溶液を有機溶剤に滴下し、溶液重合することにより生成可能である。その際、ジビニルベンゼンの如き架橋剤の添加量、ラジカル重合開始剤の種類及び使用量、モノマー溶液の滴下速度、重合温度等を調整することにより所定の分子量分布を有し、THF不溶分の含有量が5重量%以下の結着樹脂を生成することができる。

【0063】結着樹脂の酸価はJIS K-0670に準じて測定する。

【0064】サンプル2～10gを200～300ml

の三角フラスコに秤量し、エタノール：ベンゼン＝1：2の混合溶媒約50ml加えて樹脂を溶解する。溶解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えてもよい。フェノールフタレイン指示薬を用い、予め標定されたN/10カ性カリ～エタノール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量からつぎの計算式から酸価を求める。

【0065】

酸価＝KOH（ml数）×N×56.1／試料重量  
（ただしNはN/10 KOHのファクター）

【0066】磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含む金属酸化物などがある。中でも、四三酸化鉄、γ-酸化鉄の如き酸化鉄を主成分とするものが好ましい。磁性黒色トナーの帯電量のコントロールの観点から珪素元素、アルミニウム又は他の金属元素を含有していてもよい。磁性体は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは2～30m<sup>2</sup>/g、特に3～28m<sup>2</sup>/gが良い。更にモース硬度が5～7の磁性体が好ましい。

【0067】磁性体の形状としては、8面体、6面体、球形の如く異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。磁性体の個数平均粒径としては0.05～1.0μmが好ましく、さらに好ましくは0.1～0.6μm、より好ましくは0.1～0.4μmが良い。

【0068】磁性体は結着樹脂100重量部に対し、好ましくは30～200重量部、より好ましくは50～150重量部が良い。30重量部未満ではトナー搬送に磁気力を用いる現像器においては、搬送性が低下し現像剤担持体上の現像剤層にムラが生じ易く画像ムラが生じ易い。さらに磁性黒色トナーのトリボの上昇に起因する画像濃度の低下が生じ易い。一方、200重量部を超えると定着性が低下し、光沢度を上げることが困難である。

【0069】本発明に使用する磁性黒色トナー粒子は、形状係数SF-1及びSF-2が下記条件を満足することが多数枚耐久性、転写性及びクリーニング性の点で好ましい。

【0070】(1) 110<SF-1≤180, (2) 100<SF-2≤140, (3) SF-2の値から100を引いた値BとSF-1の値から100を引いた値Aとの比率B/Aの値が1.0以下。

【0071】SF-1及びSF-2は、例えば日立製作所製FE-SEM（S-800）を用い1000倍に拡大した2μm以上のトナー粒子像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報をインターフェースを介して、例えばニコレ社製画像解析装置（Luzex II）を導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数SF-1、SF-2と定義する。

【0072】

【数3】

$$\text{形状係数(SF-1)} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$\text{形状係数(SF-2)} = \frac{(\text{PERIME})^2}{\text{AREA}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【0073】(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIMEは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す。)

【0074】形状係数SF-1はトナー粒子の丸さの度合いを示し、形状係数SF-2はトナー粒子の凹凸の度合いを示している。

【0075】B/Aの値は図9において、原点を通る直線の傾きを示し、好ましくはこの値が0.2~0.9(さらに好ましくは0.35~0.85)であることが、現像性を維持しながら転写性を向上させるためにより好ましい。また、磁性トナー粒子表面に無機微粉体を有することで、転写効率の向上及び文字やライン画像の転写中抜けがより改善される。

【0076】本発明では、上記効果以外にトナー粒子形状を上記の如く規定することにより、磁性黒色トナー像の密な充填が可能となり、得られる画像に平滑性が増し、光沢度の制御がより容易になる。

【0077】更に高画質化のためより微小な潜像ドットと忠実に現像するために、磁性トナー粒子は重量平均径が $4\mu\text{m}$ ~ $8\mu\text{m}$ であることが好ましい。重量平均径が $4\mu\text{m}$ 未満のトナー粒子においては、転写効率の低下から感光体や中間転写体上に転写残のトナーが多く、さらに、カブリ・転写不良に基づく画像の不均一のムラの原因となり易い。トナー粒子の重量平均径が $8\mu\text{m}$ を超える場合には、文字やライン画像の飛び散りが生じ易い。

【0078】トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンターT A-I I型あるいはコールターマルチサイザー(コールター社製)等種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC9801パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製する。例えばISOTON R-II(コールターサイエントフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターマルチサイザーによりアパチャーとして $100\mu\text{m}$ アパチャーを用い、 $2\mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。

【0079】そして、体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径(D4)、個数分布から求めた個数基準の個数平均粒径(D1)を求める。

【0080】磁性黒色トナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合(内添)、又はトナー粒子と混合(外添)して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量のコントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電量とのバランスを更に安定したものとするのが可能である。トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0081】例えば、有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体等がある。

【0082】正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0083】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシー-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等)、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシド等のジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレード、ジオクチルスズボレード、ジシクロヘキシルスズボレードの如きジオルガノスズボレードが挙げられる。これらを単独あるいは2種類以上組み合わせ用いることができる。

【0084】荷電制御剤は微粒子状のものをを用いることが好ましい。これらの荷電制御剤の個数平均粒径は $4\mu\text{m}$ 以下さらには $3\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。これらの荷電制御剤をトナーに内添する場合は、結着樹脂100重量部に対して0.1~20重量部、特に0.2~1.0重量部使用することが好ましい。

【0085】磁性黒色トナー粒子に外添される第1の無機微粉体としては公知のものが用いられる。帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上のため、シリカ、アルミナ、チタニアあるいはその複酸化物の中から選ばれることが好ましい。さらには、シリカであることがより好ましい。シリカはケイ素ハロゲン化合物やケイ素アルコキシドの蒸気相酸化により生成された乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ及びアルコキシド、水ガラス等から製造される湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残渣の少ない乾式シリカの方が好ましい。乾式シリカにおいては、

製造工程において、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能である。

【0086】第1の無機微粉体は、個数平均一次粒径が30nm以下であることが好ましい。更にBET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上、特に50~400m<sup>2</sup>/gの範囲のものが良好な結果を与える。磁性黒色トナー粒子100重量部に対して第1の無機微粉体は、0.1~8重量部、好ましくは0.5~5重量部、さらに好ましくは1.0~3.0重量部使用するのが良い。

【0087】無機微粉体の個数平均一次粒径は、無機微粉体の10万倍の電子顕微鏡写真中から粒径1nm以上の粒子を100個ランダムに選択して最長径を測定し、測定値を平均した値である。

【0088】無機微粉体の比表面積はBET法に従って、例えば比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出する。

【0089】第1の無機微粉体は、必要に応じ、疎水化・帯電性制御の目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他有機珪素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤で処理されていることが好ましい。これらの処理剤は併用して処理されていても良い。

【0090】特に、第1の無機微粉体としては、シリコンオイルで処理されたシリカ微粉体が、オイルレス定着時における磁性黒色トナーの耐高温オフセット性を向上する上で好ましい。

【0091】本発明においては、転写性および/またはクリーニング向上のために、第1の無機微粉体に加えて、さらに個数平均一次粒径が30nmを超える（好ましくは比表面積が50m<sup>2</sup>/g未満）、より好ましくは50nm以上（好ましくは比表面積が30m<sup>2</sup>/g未満）の球状の第2の無機微粉体又は樹脂微粉体をさらに添加することも好ましい形態の一つである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂微粒子等が好ましく用いられる。

【0092】第2の無機微粉体及び樹脂微粉体の球形度（Ψ）は0.90以上が好ましい。球形度（Ψ）は下記方法により測定される。

【0093】微粉体の粒子の最小長（nm）と最大長（nm）とを下記の如く測定し、下記式から算出される。

【0094】電子顕微鏡（日立製作所H-700H）で、コロジオン膜銅メッシュに処理した微粉体の粒子の試料を用いて加電圧100kVにて1000倍で撮影し、焼きつけ倍率を3倍とし、最終倍率3000倍とし

て写真からランダムに100個を選び出し、各粒子の最小長と最大長を測定する。

【0095】

【数4】

$$\text{球形度}(\phi) = \frac{\text{微粉体の粒子の最小長(nm)}}{\text{微粉体の粒子の最大長(nm)}}$$

【0096】上記の如く測定した100個の粒子のそれぞれの球形度を計算し、その値を平均したものを微粉体の球形度（Ψ）とする。

【0097】実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤を外添しても良い。例えばテフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニルデン粉末の如き滑剤粉末；酸化セリウム粉末、炭化珪素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末の如き研磨剤；カーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末の如き導電性付与剤が挙げられる。

【0098】磁性黒色トナーを作製するには、公知の方法が用いられる。例えば、結着樹脂、ワックス、金属塩ないしは金属錯体、磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルuderの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂及びワックスをお互いに相溶せしめた中に、磁性体を分散せしめ、冷却固化、粉碎後、分級及び表面処理を行なって磁性黒色トナー粒子を得、無機微粉体を添加混合することによって、磁性黒色トナーを得ることができる。分級及び表面処理の順序は、どちらが先でも良い。分級工程においては生産効率上、コアンダ効果を利用した多分割分級機を用いることが好ましい。

【0099】表面処理としては、粉碎法トナー粒子を水中に分散させ加熱する温浴法、熱気流中を通して熱処理法、機械的エネルギーを付与して処理する機械的衝撃法などが挙げられる。機械的衝撃法において処理温度をトナー粒子のガラス転移点T<sub>g</sub>付近の温度（T<sub>g</sub>±10℃）を加える熱機械的衝撃が、凝集防止、生産性の観点から好ましい。さらに好ましくは、トナーのガラス転移点T<sub>g</sub>±5℃の範囲の温度で行うことが、表面の10nm以上の半径の細孔を減じ、無機微粉体を有効に働かせ、転写効率を向上させるのに特に有効である。

【0100】また、熔融混練物の冷却物を粗粉碎した後、粗粉碎物を微粉碎する際に、機械的衝撃式粉碎機を用いてSF-1及びSF-2が所定の値の磁性黒色トナー粒子を生成しても良い。

【0101】磁性黒色トナーは、図5に示す現像器4-4に導入され静電荷潜像担持体1に形成されたデジタル潜像の現像に使用される。図5において、現像器4-4には、磁性黒色トナー103、非磁性のアルミニウム、ステンレスの如き金属で形成されている現像スリーブ102、現像スリーブに内包されている固定磁石104、第1の攪拌棒107、及び第2の攪拌棒108が具備さ

れている。現像スリーブ102の表面層は、導電性粒子が分散されている樹脂層であっても良い。現像スリーブ102にはバイアス印加手段106から直流バイアス及び交流バイアスが印加され、静電荷潜像担持体1と現像スリーブ102との間に交互電界が形成され、デジタル潜像が反転現像法により現像されて、磁性黒色トナー像が静電荷潜像担持体1の表面上に形成される。

【0102】静電荷潜像担持体1上の磁性黒色トナー像は、図4、7及び8に示す様な中間転写体5に転写された後に、中間転写体から転写材へ転写されても良く、また、静電荷潜像担持体1から直接的に転写材へ転写されても良い。

【0103】マルチカラー画像又はフルカラー画像を形成する際の墨入れとしての黒トナーとして、本発明の磁性黒色トナーを使用して、磁性一成分現像を採用することにより、現像器を小型化することが可能であり、黒色画像の画質も向上させることができる。さらに、本発明の磁性黒色トナーは、耐オフセット性及び光沢度に優れているので、オイルレス定着においても高品質なマルチカラー画像又はフルカラー画像を形成し得る。

【0104】本発明の磁性黒色トナーと組み合わせ使用する非磁性イエロートナー、非磁性マゼンタトナー及び非磁性シアントナーの非磁性カラートナーについて次に説明する。

【0105】非磁性カラートナーは、オイルレス定着において、良好な混色性と耐オフセット性を示すためにDSC吸熱メインピークが60～120℃にある低軟化点物質（好ましくは、固体ワックス）を結着樹脂100重量部当り5～40重量部（より好ましくは12～35重量部）含有しているのが良い。

【0106】非磁性カラートナー粒子は、重合性単量体に適当な架橋剤及び／又は樹脂成分を加え、低軟化点物質及び重合開始剤を加えて溶解させて水系媒体中で造粒し、さらに、重合反応を行い、重合された重合体で低軟化点物質を非磁性カラートナー粒子内に内包し、図10に示す如き海－島構造を形成することが好ましい。

【0107】低軟化点物質を結着樹脂で内包化せしめ、海－島構造を構築させる方法としては、水系媒体中で主要単量体よりも低軟化点物質の極性を小さく設定し、更に、少量の極性の大きな樹脂又は単量体を添加せしめて重合性単量体を重合させることで、低軟化点物質を結着樹脂で被覆したコア－シェル構造を有する非磁性カラートナー粒子を得る方法が挙げられる。これをそのまま非磁性カラートナー粒子として用いても良く、或いは極微粒状のトナー粒子を所望の粒径まで凝集させ会合させることで、海－島構造を有するトナー粒子を生成しても良い。これらの方法を用いて海－島構造を構築させる際には、低軟化点物質のうちの少なくとも一種は、融点（DSC吸熱曲線における最大吸熱ピーク温度）が重合温度よりも低いことが好ましい。

【0108】低軟化点物質を非磁性カラートナー粒子内に内包化することにより、比較的多量の低軟化点物質を非磁性カラートナー粒子が含有してもカラートナーの耐ブロッキング性の低下を抑制することができ、また、シャープメルト性の低軟化点物質を使用することにより機械的衝撃に強いカラートナー粒子であり、加熱加圧定着時に低温定着性と、良好な混色性を有する非磁性カラートナー粒子を生成し得る。

【0109】非磁性カラートナーを重合方法で製造する際に用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いられる。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。単官能性重合性単量体としては、スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクチルスチレン、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン、 $p$ - $n$ -ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $i$ so- $n$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $i$ so- $n$ -ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、 $n$ -アミルアクリレート、 $n$ -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、 $n$ -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、 $i$ so- $n$ -プロピルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、 $i$ so- $n$ -ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、 $n$ -アミルメタクリレート、 $n$ -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 $n$ -オクチルメタクリレート、 $n$ -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0110】多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコール

ジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス〔4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス〔4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2'-ビス〔4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等を挙げられる。

【0111】単官能性重合性単量体を単独或いは、2種以上組み合わせ、又は、上記した単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体を組み合わせ使用。多官能性重合性単量体は架橋剤として使用することも可能である。

【0112】重合性単量体の重合の際に用いられる重合開始剤としては、油性開始剤及び／又は水溶性開始剤が用いられる。例えば、油性開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリルの如きアゾ化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、アセチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドの如きパーオキシド系開始剤が挙げられる。

【0113】水溶性開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチロアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)塩酸塩、アゾビス

(イソブチルアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素が挙げられる。

【0114】重合性単量体の重合度を制御する為に、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0115】非磁性カラートナーの製造方法としては、トナー粒子の形状を均一にコントロールでき、容易にシャープな粒度分布が得られ、且つ4~8 $\mu$ mの小粒径のトナー粒子が容易に得られる懸濁重合方法が特に好ましい。さらに一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重合方法も好適に利用することができる。このとき、吸着せしめる単量体中に、極性を有する化合物を分散あるいは溶解させて使用することも可能である。トナー粒子の製造方法として懸濁重合を利用する場合には、以下の如き製造方法によって直接的にトナー粒子を製造することが可能である。単量体中にワックスの如き低軟化点物質、着色剤、重合開始剤、ポリエステル等の如き磁性ポリマー、架橋剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に通常の攪拌機またはホモキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のカラートナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、通常50~90℃(好ましくは55~85℃)の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナーの定着時の臭いの原因となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したカラートナー粒子を洗浄・ろ過により収集し、乾燥する。

【0116】懸濁重合法においては、通常単量体組成物100重量部に対して水300~3000重量部を分散媒体として使用するのが好ましい。用いる分散剤として例えば無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機系化合物としては例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が使用される。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2~2.0重量部を使用することが好ましい。

【0117】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒体中にて高速撹拌下にて該無機化合物を生成させることも出来る。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速撹拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることが出来る。これらの分散剤の微細化のため0.001~0.1重量%の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えばド

【0118】非磁性カラートナーとしては、形状係数SF-1の値が100~160、より好ましくは100~150、さらに好ましくは100~125のトナーが好ましい。

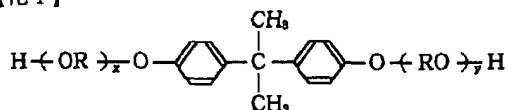
【0119】非磁性カラートナーの結着樹脂が架橋されたスチレン共重合体を主成分とする場合、結着樹脂のTHF可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による分子量分布において、結着樹脂は分子量3,000乃至5万の領域にメインピークを有し、分子量10万以上の領域にサブピーク又はショルダーを有することが好ましい。より好ましくは、分子量10万以上の領域に2以上のサブピーク、2以上のショルダー又はサブピーク又はサブピークとショルダーとを2以上有するのが良い。さらに、スチレン共重合体を主成分とする結着樹脂は、THF不溶分を0.1~20重量% (より好ましくは、1~15重量%) 含有しているのが前記の磁性黒色トナーとの光沢度のバランスの点で好ましい。

【0120】結着樹脂として、スチレン共重合体とポリエステル樹脂を混合して使用することも好ましい。例えば、架橋されたスチレン共重合体と非架橋のポリエステル樹脂との組み合わせ、架橋されたスチレン共重合体と架橋ポリエステル樹脂との組み合わせが非磁性カラートナーの定着性、耐オフセット性、混色性の点で好ましい。

【0121】ポリエステル樹脂は、定着性及び透明性にすぐれ、良好な混色性を必要とするカラートナーに適している。特に、次式

【0122】

【化1】



【0123】(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を

示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数を示し、かつx+yの平均値は2~10である。)で示されるビスフェノール誘導体もしくはその置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)とを共縮重合した非架橋又は架橋ポリエステル樹脂が好ましい。

【0124】さらに、ポリエステル樹脂は、酸価1~35mg KOH/g (より好ましくは1~20mg KOH/g、さらに好ましくは3~15mg KOH/g)を有しているものがトナーの帯電特性の環境安定性の点で好ましい。

【0125】非磁性カラートナーに使用される各色着色剤としては以下のものが挙げられる。

【0126】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191等が好適に用いられる。

【0127】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジコ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0128】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0129】これらのカラー着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHPフィルム上の透明性、トナー粒子中への分散性の点から選択される。該カラー着色剤の添加量は、結着樹脂100重量部当り1~20重量部が一般に用いられる。

【0130】非磁性カラートナーに使用される低軟化点物質としては、磁性黒色トナーに使用する固体ワックスが挙げられる。非磁性カラートナーにより好ましく使用

される低軟化点物質としては、DSC吸熱曲線において、温度60乃至90℃（さらに好ましくは、60乃至85℃）の領域に吸熱メインピークを有する固体ワックスが好ましい。さらに、吸熱メインピークは、半値幅が10℃以内（より好ましくは、5℃以内）であるシャープメルト性の固体ワックスが好ましい。特に、固体ワックスが炭素数15乃至45個の長鎖アルキルアルコールと炭素数15乃至45個の長鎖アルキルカルボン酸とのエステル化合物を主成分とするエステルワックスが好ましい。

【0131】次に、図4を参照しながら本発明の画像形成方法をより具体的に説明する。

【0132】図4に示す装置システムにおいて、現像器4-1、4-2、4-3、4-4に、それぞれイエロートナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、シアントナーを有する現像剤及び磁性ブラックトナーを有する現像剤が導入され、非磁性一成分現像方式又は磁性ジャンピング現像方式によって、静電荷潜像担持体としての感光体1に形成された静電荷潜像を現像し、各色トナー像が感光体1に順次形成される。感光体1はアモルファスセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、有機光導電体、アモルファスシリコンの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体1は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。感光体1としては、アモルファスシリコン感光層又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0133】有機感光層としては感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する単一層型でもよく、又は、電荷輸送層と電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であってもよい。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例のひとつである。

【0134】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特にクリーニング性がよく、クリーニング不良、感光体へのトナー融着、フィルミングが起りにくい。

【0135】帯電工程ではコロナ帯電器を用いる感光体1とは非接触の方式と、帯電ローラー、帯電ブラシ又は帯電ベルトを用いる接触型の方式があり、いずれの方式も用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化の為に、図4に示すごとく接触帯電方式が好ましく用いられる。

【0136】帯電ローラー2は、中心の芯金2bと外周を形成した導電性弾性層2aとを基本構成とするものである。帯電ローラー2は感光体1の表面に押圧力をもって圧接され、感光体1の回転と連係して回転する。

【0137】帯電ローラー2を用いたときの好ましいプロセス条件としては、帯電ローラー2の当接圧が5～500g/cmであり、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いたときには、交流電圧が0.5～5kVppで

あり、交流周波数が50～5kHzであり、直流電圧が±0.2～±5kVである。

【0138】その他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0139】接触帯電手段としての帯電ローラー及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けてもよい。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、フッ素アクリル樹脂などが適用可能である。

【0140】感光体1上のトナー像は電圧（例えば±0.1～±5kV）が印加されている中間転写体5に転写される。中間転写体は、図8に示す如く、転写ベルト13及びバイアス手段13aを有するベルト状中間転写体でも良い。中間転写体5はパイプ状の導電性芯金5bとその外周面を形成した中抵抗の弾性層5aからなる。芯金5bはプラスチックの表面に導電層（例えば導電性メッキ）を設けたものでもよい。

【0141】中抵抗の弾性層5aはシリコンゴム、テフロンゴム、クロロブレンゴム、ウレタンゴム、エチレンプロピレンジエン3元共重合体(EPDM)などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化硅素のごとき導電性付与剤を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0142】中間転写体5は感光体1に対して平行に軸受けさせて感光体1の下面部に接触させて配設しており、感光体1と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0143】感光体1の表面上の第1色のトナー像が感光体1と中間転写体5が接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体5に対する印加転写バイアスで転写ニップ部に形成された電界によって中間転写体5上に転写されていく。

【0144】中間転写体5に対して平行に軸受けさせて中間転写体5の下面部に接触させて転写手段が配設されている。転写手段は例えば転写ローラー7であり、中間転写体5と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写ローラー7は直接中間転写体5と接触するように配置されていてもよく、図7に示す如く転写ベルト12が中間転写体5と転写ローラー7との間に接触するように配置されてもよい。

【0145】転写ローラー7は中心の芯金7bとその外周を形成した導電性弾性層7aとを基本構成とするものである。

【0146】中間転写体及び転写手段としては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の体積固有抵抗値よりも転写部材の体積固有抵抗値をより小さく



設定することで転写手段への印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写手段の弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが好ましい。

【0147】中間転写体及び転写手段の硬度は、JIS K-6301に準拠し測定される。中間転写体は、10～40度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写手段の弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く41～80度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体よりも転写手段の硬度が大きいと、中間転写体側に凹部が形成され中間転写体への転写材の巻き付きが防止される。

【0148】転写ローラー7は中間転写体5と等速度あるいは周速度に差を付けて回転させる。転写材Pは中間転写体5と転写ローラー7との間に搬送されると同時に、転写ローラー7にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体5上のトナー像が転写材Pの表面側に転写される。

【0149】転写ローラー7の材質としては、帯電ローラーと同様のものを用いることができる。好ましい転写プロセス条件としては、転写ローラー7の当接圧が2.94～490N/m (3～500g/cm)であり、より好ましくは19.6N/m～294N/mであり、直流電圧は±0.2～±10kVである。

【0150】当接圧力としての線圧が2.94N/m乃至490N/mであると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起りにくい。

【0151】転写ローラー7の導電性弾性層7aはポリウレタンゴム、EPDMの如き弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化硅素のごとき導電性付与剤を配合分散して電気抵抗値(体積抵抗率)を $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0152】次いで転写材Pは、ハロゲンヒータの如き発熱体を内蔵させたオイル塗布装置のない加熱ローラー11と、これと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラー10とを基本構成とするオイルレス定着器25へ搬送され、加熱ローラーと加圧ローラー間を通過することによって転写材に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒータによりオイルレス定着する方法を用いてもよい。

【0153】より具体的には、感光体ドラム1は回転過程で、1次帯電ローラー2により所定の極性・電位に一樣に帯電処理され、次いで不図示の画像露光手段(例えば、カラー原稿画像の色分解・結像露光光学系、画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して変調されたレーザービームを出力するレーザスキャナによる走査露

光系等)による画像露光3を受けることにより、目的のカラー画像の第1の色成分像(例えばイエロー成分像)に対応した静電荷像が形成される。

【0154】次いで、その静電荷像が第1現像器4-1(イエロー現像器)により第1色であるイエロートナー20により現像される。現像器4-1は装置ユニットであり、画像形成装置本体に着脱可能である。現像器4-1の拡大図を図6に示す。

【0155】図6において、20は一成分非磁性イエロートナー20を収容した外壁22で、外壁22内にトナー担持体として、図中矢印a方向に回転する感光体1と対向設置した現像スリーブ16を備え、感光体1上の静電荷像をトナーで現像してトナー画像を感光体1上に形成する。現像スリーブ16は、図で見て右略半周面を外壁22内に突入し、左略半周面を外壁22外へ露出している。現像スリーブ16と感光体1の間には微小間隔が設けられる。現像スリーブ16は、感光体1の回転方向aに対し、矢印b方向に回転駆動される。

【0156】上記現像スリーブ16のような円筒状に限られず、回転駆動する無端ベルトの形態をしても良い。導電性のゴムローラーを用いても良い。

【0157】更に外壁22内には、現像スリーブ16の上方位置に弾性規制部材として弾性ブレード19が設けられ、また弾性ブレード19よりも現像スリーブ16の回転方向上流側の位置にトナー塗布ローラー18が設けられている。弾性規制部材としては弾性ローラーを用いても良い。

【0158】弾性ブレード19は、現像スリーブ16の回転方向上流側に向けて下がる向きに傾斜して設けられ、現像スリーブ16の上部外周面に回転方向に対向して当接される。

【0159】トナー塗布ローラー18は、現像スリーブ16に対して感光体1と反対側に当接され、且つ回転可能に支持されている。

【0160】現像器4-1は、上記構成にて、トナー塗布ローラー18が矢印c方向に回転し、トナー塗布ローラー18の回転によりイエロートナー20を担持して現像スリーブ16の近傍に供給し、現像スリーブ16とトナー塗布ローラー18とが当接する当接部(ニップ部)において、トナー塗布ローラー18上のイエロートナー20が現像スリーブ16と摺擦されることにより、現像スリーブ16上に付着する。

【0161】現像スリーブ16の回転に伴い、現像スリーブ16上に付着したイエロートナー20は、弾性ブレード19と現像スリーブ16との当接部でこれらの間に侵入し、ここを通過する際に現像スリーブ16の表面と弾性ブレード19の両者により摺擦されて、十分な摩擦電荷を付与される。

【0162】以上のようにして摩擦帯電されたイエロー

トナー 20 は、弾性ブレード 19 と現像スリーブ 16 との当接部を通過し、現像スリーブ 16 上にイエロートナー 20 の薄層が形成され、感光体 1 と対向している現像部へと搬送される。現像スリーブ 16 に、現像バイアスとして直流に交流を重ねた交互電圧をバイアス印加手段 17 により印加することにより、現像スリーブ 16 上のイエロートナー 20 が感光体 1 の静電荷像に対応して転移し、静電荷像に付着、トナー画像を形成する。

【0163】現像部において感光体 1 に移行せずに現像スリーブ 16 上に残存したイエロートナー 20 は、現像スリーブ 16 の回転と共に現像スリーブ 16 の下部より外壁 22 内に回収される。

【0164】回収されたイエロートナー 20 は、トナー塗布ローラー 18 によって現像スリーブ 16 との当接部で現像スリーブ 16 から剥ぎ取られる。同時にトナー塗布ローラー 18 の回転により現像スリーブ 16 上に新たなイエロートナー 22 が供給され、新たなイエロートナー 22 は、再び現像スリーブ 16 と弾性ブレード 19 との当接部へ搬送される。

【0165】一方、剥ぎ取られたイエロートナー 22 の大部分は、トナー塗布ローラー 18 の回転に伴い外壁 22 内の他のトナー 22 と混ざり合い、剥ぎ取られたトナーの摩擦電荷が分散される。トナー塗布ローラー 18 から離れた位置にあるトナーは、攪拌手段 21 により逐次トナー塗布ローラー 18 へ供給される。

【0166】上述の非磁性一成分現像工程において、良好な現像性と多数枚耐久性を有している。

【0167】現像スリーブ 16 は、アルミニウム、ステンレススチールの如き金属又は合金で形成された導電性円筒が好ましく使用される。充分な機械的強度及び導電性を有する樹脂組成物で導電性円筒が形成されていても良い。さらに、現像スリーブ 16 は、金属製又は合金製の円筒表面に導電性微粒子が分散されている樹脂組成物で形成されている被覆層を有していても良い。

【0168】被覆層は、樹脂材料に導電性微粒子が含まれているものが使用される。導電性微粒子は、 $120 \text{ kg/cm}^2$  で加圧した後の抵抗値が  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であるものが好ましい。

【0169】導電性微粒子としては、カーボン微粒子、カーボン微粒子と結晶性グラファイトとの混合物、または結晶性グラファイトが好ましい。導電性微粒子は、粒径  $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$  を有するものが好ましい。

【0170】樹脂材料は、例えば、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、繊維素系樹脂、アクリル系樹脂の如き熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂の如き熱硬化性樹脂あるいは光硬化性樹脂を使用する

ことができる。

【0171】中でもシリコン樹脂、フッ素樹脂のような離型性のあるもの、あるいはポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアミド、フェノール樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、スチレン系樹脂のような機械的性質に優れたものがより好ましい。特に、フェノール樹脂が好ましい。

【0172】導電性微粒子は、樹脂成分 10 重量部当り、3～20 重量部使用するのが好ましい。

【0173】カーボン微粒子とグラファイト粒子を組み合わせる場合は、グラファイト 10 重量部当り、カーボン微粒子 1 乃至 50 重量部を使用するのが好ましい。

【0174】導電性微粉末が分散されてるスリーブの樹脂コート層の体積抵抗率は  $10^{-6}$  乃至  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  が好ましい。

【0175】マゼンタ現像器 4-2 及びシアン現像器 4-3 においても、イエロー現像器 4-1 と同様な構造を有している非磁性一成分現像方法の現像器である。

【0176】図 7 に、他のマルチカラー又はフルカラー画像形成装置を示す。図 7 に示す装置においては、二次接触手段として転写ベルト 15 を使用している。

【0177】転写ベルト 15 は、中間転写体 5 の回転軸に対応し平行に軸受けさせて下面部に接触させて配設してある。転写ベルト 15 はバイアスローラ 14 とテンションローラ 12 とによって支持され、バイアスローラ 14 には、2 次転写バイアス源 23 によって所望の 2 次転写バイアスが印加され、テンションローラ 12 は接地されている。

【0178】感光ドラム 1 から中間転写体 5 への第 1～4 色のトナー画像の順次重畳転写のための 1 次転写バイアスは、トナーとは逆極性 (+) でバイアス電源 6 から印加される。

【0179】感光ドラム 1 から中間転写体 5 への第 1～第 4 色のトナー画像の順次転写実行行程において、転写ベルト 10 及び中間転写体クリーニングローラ 7 は中間転写体 5 から接離可能としている。

【0180】中間転写体 5 上に重畳転写されたカラートナー画像の転写材 P への転写は、転写ベルト 10 が中間転写体 5 に当接されると共に、不図示の給紙カセットからレジストローラ 13、転写前ガイド 24 を通過して中間転写体 5 と転写ベルト 15 との当接ニップに所定のタイミングで転写材 P が給送され、同時に 2 次転写バイアス電源 23 からバイアスローラ 14 に印加される。この 2 次転写バイアスにより中間転写体 5 から転写材 P へカラートナー画像が転写される。以後この工程を 2 次転写という。

【0181】トナー画像の転写を受けた転写材 P は加熱ローラ 11 及び加圧ローラ 10 を有する加熱加圧定着器 25 へ導入されオイルレス加熱定着される。

【0182】図8に、他のマルチカラー又はフルカラー画像装置を示す。

【0183】図8に示す装置においては、中間転写体としてベルト13及びバイアス手段13aとを有するベルト状中間転写体を使用している。磁性黒色トナーの定着ベタ画像及び各色カラートナーの定着ベタ画像はグロス値が5～30（好ましくは、10乃至25）であり、その差が5以内の方が好ましい。

【0184】本発明に使用する静電荷潜像担持体1は、静電荷潜像担持体表面の水に対する接触角を85度以上（好ましくは90度以上）とすることが良い。水に対する接触角が85度以上であるとトナー像の転写率が向上し、トナーのフィルミングも生じにくい。

【0185】静電荷潜像担持体1の表面が高分子結着剤を主体として構成される場合に本発明の画像形成方法が特に有効である。例えば、セレン、アモルファスシリコンの如き無機感光層上に樹脂を主体とした、保護膜を設ける場合；機能分離型有機感光層の電荷輸送層として、電荷輸送材と樹脂からなる表面層をもつ場合；さらにその上に上記のような保護層を設ける場合である。このように表面層に離型性を付与する手段としては、次のものが挙げられる。（1）層を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる。（2）撥水性、親油性を付与する添加剤を加える。（3）高い離型性を有する材料を粉体状にして分散する。手段（1）の例としては、樹脂の構造中にフッ素含有基、シリコン含有基を導入することにより達成し得る。手段（2）としては、界面活性剤等を添加剤とすればよい。手段（3）としては、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボンの如き含フッ素化合物の粉体が挙げられる。この中でも特にポリ四フッ化エチレンが好適である。本発明においては、手段（3）の含フッ素樹脂などの離型性粉体の最表面層への分散が特に好適である。

【0186】これらの粉体を表面に含有させるためには、バインダー樹脂中に該粉体を分散させた層を静電荷潜像担持体の最表面に設けるか、あるいは、樹脂を主体として構成されている有機感光層であれば、新たに表面層を設けなくても、最上層に該粉体を分散させれば良い。

【0187】該粉体の表面層への添加量は、表面層総重量に対して、1～60重量％、さらに好ましくは2～50重量％が良い。1重量％より少ないと改善効果が少なく、60重量％を超えると膜の強度が低下したり、静電荷潜像担持体への入射光量が低下したりするため、好ましくない。

【0188】帯電手段が帯電部材を静電荷潜像担持体に当接させる直接帯電法の場合に特に効果的である。帯電手段が静電荷潜像担持体に接することのないコロナ放電に比べて、静電荷潜像担持体表面に対する負荷が大きいので静電荷潜像担持体の寿命という点で改善効果が顕著

である。

【0189】図11に示す静電荷潜像担持体の好ましい態様の例を以下に説明する。

【0190】導電性基体を形成する材料としては、アルミニウム、ステンレスの如き金属；アルミニウム合金、酸化インジウム－酸化錫合金の如き合金の被膜層を有するプラスチック；導電性粒子を含浸させた紙、プラスチック；導電性ポリマーを有するプラスチックが挙げられる。基体としては円筒状シリンドー及びフィルムが用いられる。

【0191】これら導電性基体上には、感光層の接着性向上、塗工性改良、基体の保護、基体上の欠陥の被覆、基体からの電荷注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護を目的として下引き層を設けても良い。下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ－N－ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン－アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチン、ポリウレタン、酸化アルミニウムの如き材料によって形成される。その膜厚は通常0.1～10 $\mu$ m、好ましくは0.1～3 $\mu$ mである。

【0192】電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノ系顔料、スクワリリウム色素、ビリリウム塩類、チオビリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素の如き有機材料；セレン、非晶質シリコンの如き無機物質からなる電荷発生物質を適当な結着剤に分散し塗工あるいは蒸着により形成される。結着剤としては、広範囲な結着性樹脂から選択できる。例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂が挙げられる。電荷発生層中に含有される結着剤の量は80重量％以下、好ましくは0～40重量％が良い。電荷発生層の膜厚は5 $\mu$ m以下、特には0.05～2 $\mu$ mが好ましい。

【0193】電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗工することによって形成される。その膜厚は一般的には5～40 $\mu$ mである。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン、フェナントレンの如き構造を有する多環芳香族化合物；インドール、カルバゾール、オキサジアゾール、ピラゾリンの如き含窒素環式化合物；ヒドラゾン化合物；スチリル化合物；セレン、セレン－テルル、非晶質シリコン、硫化カドニウムの如き無機化合物が挙げられる。

【0194】これら電荷輸送物質を分散させる結着樹脂

としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂の如き樹脂；ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンの如き有機光導電性ポリマーが挙げられる。

【0195】表面層として、保護層を設けてもよい。保護層の樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂を硬化剤で硬化させたものが挙げられる。これらは、単独あるいは2種以上組み合わせられて用いられる。

【0196】保護層の樹脂中に導電性微粒子を分散してもよい。導電性微粒子の例としては、金属又は金属酸化物の微粒子が挙げられる。好ましくは、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化スズ被膜酸化チタン、スズ被膜酸化インジウム、アンチモン被膜酸化スズ、酸化ジルコニウムの如き材料の微粒子がある。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。一般的に保護層に導電性微粒子を分散させる場合、導電性微粒子による入射光の散乱を防ぐために入射光の波長よりも導電性微粒子の粒径の方が小さいことが好ましい。保護層に分散される導電性微粒子の粒径としては0.5 $\mu$ m以下であることが好ましい。保護層中での含有量は、保護層総重量に対して2~90重量%が好ましく、5~80重量%がより好ましい。保護層の膜厚は、0.1~10 $\mu$ mが好ましく、1~7 $\mu$ mがより好ましい。

【0197】表面層の塗工は、樹脂分散液をスプレーコーティング、ビームコーティングあるいは浸透コーティングすることによって行うことができる。

【0198】

【実施例】

#### 感光体製造例1

感光体としては直径30mmのA1シリンダーを基体とした。これに、図11に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体No. 1を作製した。

【0199】(1) 導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚15 $\mu$ m。

(2) 下引き層：変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚0.6 $\mu$ m。

(3) 電荷発生層：長波長域に吸収を持つアゾ染料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚0.6 $\mu$ m。

(4) 電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂（オストワルド粘度法による分子量2万）に8:10の重量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ4フッ化エチレン粉体（粒径0.2 $\mu$ m）を総固形分に対して10重量%添加し、均一に分散した。膜厚25 $\mu$ m。水に対する接触角は95度であ

った。

【0200】接触角の測定は、純水を用い、装置は、協和界面科学（株） 接触角計CA-X型を用いた。

#### 【0201】感光体製造例2

感光体製造例1でポリ4フッ化エチレン粉体を添加しないで同様に感光体No. 2を作製した。水に対する接触角は74度であった。

#### 【0202】感光体製造例3

感光体No. 3は、電荷発生層までは（感光体製造例1）に準じて作製した。電荷輸送層は、ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂に10:10の重量比で溶解したものをを用いた。膜厚20 $\mu$ m。さらにその上に保護層として、同じ材料を5:10の重量比で溶解した構成物にポリ4フッ化エチレン粉体（粒径0.2 $\mu$ m）を総固形分に対して30%添加し、均一に分散したものをを用い、電荷輸送層の上にスプレーコートした。膜厚5 $\mu$ m。水に対する接触角は102度であった。

#### 【0203】結着樹脂の製造例1

スチレン70重量部、n-ブチルアクリレート23.5重量部、マレイン酸モノn-ブチルエステル6重量部、ジビニルベンゼン0.3重量部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド1.1重量部からなるモノマー溶液を、キシレンが入っている容器中（コンデンサーを具備し、キシレンを還流）に3時間かけて滴下し、滴下後8時間溶液重合をおこなった後、キシレンを減圧蒸留して除去し結着樹脂No. 1を得た。得られた結着樹脂No. 1の物性を表1に示す。

#### 【0204】結着樹脂の製造例2乃至5

モノマー重量比、ジビニルベンゼンの量、重合開始剤の量等を調整して製造例1と同様にして、表1に示す結着樹脂No. 2乃至5を得た。

#### 【0205】結着樹脂の製造例6

低分子量重合体（L-1）の合成：4つ口フラスコ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させた。

【0206】この還流下で、スチレン82重量部、アクリル酸-n-ブチル18重量部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部の混合液を4時間かけて滴下した後、2時間保持し重合を完了し、低分子量重合体（L-1）溶液を得た。

【0207】高分子量重合体（H-1）の合成：4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン75重量部、アクリル酸-n-ブチル25重量部及び2,2'-ビス（4,4'-ジ-tert-ブチルパーオキシクロヘキシル）プロパン（半減期10時間温度；92℃）0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0208】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、8

5℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド（半減期10時間温度；72℃）0.1重量部を追加添加した。さらに12時間保持して重合を完了した。反応終了後の懸濁液をろ別し、水洗し、乾燥して高分子量重合体（H-1）を得た。

【0209】低分子量重合体（L-1）溶液2.5重量部に対して高分子量重合体（H-1）2.5重量部を加えて還流下で混合し、その後キシレンを除去して結着樹脂No. 6を得た。得られた結着樹脂No. 6の物性を表1に示す。

#### 【0210】結着樹脂の製造例7

スチレン84.5重量部、n-ブチルアクリレート15.5重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド6重量部を使用して製造例1と同様にして低分子量重合体（L-2）を生成した。

【0211】次に、低分子量重合体（L-2）2.5重量部、スチレン5.8重量部、n-ブチルアクリレート1.7重量部、ジビニルベンゼン0.5重量部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド1.7重量部からなるモノマー溶液を、ポリビニルアルコール部分ケン化物0.15重量部を溶解している水200重量部へ添加し、懸濁重合を12時間おこなった。反応終了後の懸濁液をろ別し、水洗し、乾燥して結着樹脂No. 7を得た。得られた結着樹脂No. 7の物性を表1に示す。

#### 【0212】結着樹脂の製造例8

モノマー重量比、ジビニルベンゼンの量、重合開始剤の量等を調整して製造例1と同様にして、表1に示す結着樹脂No. 8を得た。

#### 【0213】

#### 【表1】

	モノマーの使用量 (wt%)	THF不溶成分 含有量 (wt%)	THF可溶成分の物性								酸価 (mgKOH/g)	Tg (℃)
			Mw	Mn	Mw/Mn	分子量5万未満 成分含有量 (wt%)	分子量5万～50 万成分含有量 (wt%)	分子量50万超 成分含有量 (wt%)	モノマーの 分子量	ポリマーの 分子量		
結着樹脂 No. 1	0.30	0	150,000	14,000	10.7	55	35	10	3.3万	なし	17.0	60
結着樹脂 No. 2	0.28	0	140,000	13,000	10.8	60	30	10	4.1万	なし	10.0	62
結着樹脂 No. 3	0.40	0	350,000	20,000	17.5	50	42	8	4.3万	なし	5.0	59
結着樹脂 No. 4	0.50	3	420,000	25,000	16.8	51	28	23	5.0万	なし	1.5	61
結着樹脂 No. 5	1.00	7	670,000	42,000	16.0	42	29	28	7.5万	なし	1.5	60
結着樹脂 No. 6	0	0	350,000	6,600	53.0	62	16	22	1.0万	50万	0	60
結着樹脂 No. 7	0.50	20	870,000	62,000	14.0	26	52	22	15万	なし	0	62
結着樹脂 No. 8	0	0	12,000	5,700	2.1	77	23	0	0.8万	なし	0	58

#### 【0214】実施例1

結着樹脂No. 1の100重量部、磁性体（個数平均粒径0.22μm）の100重量部、負帯電性制御剤（モノアゾ染料の鉄錯体）の2重量部及び表2に示す固体ワックスNo. 1の4重量部をブレンダーにて混合し、混合物を温度110℃に加熱したエクストルuderにより熔融混練し、熔融混練物を冷却し、冷却物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物を機械式粉碎機（ターボミル、ターボ工業（株））を使用して微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を利用した多分割分級機（エルボジェット分級機）を使用して磁性黒色トナー粒子No. 1を得た。得られた磁性黒色トナー粒子No. 1の各特性を表3及び4に示す。磁性黒色トナー粒子No. 1の結着樹脂のTHF可溶成分のGPCクロマトグラムを図1に示す。

【0215】磁性黒トナーNo. 1の100重量部に対して、ヘキサメチルジシラザンで処理した後にジメチルシリコンオイルで処理された疎水性乾式シリカ微粉体

（BET比表面積170m<sup>2</sup>/g、個数平均一次粒径12nm）1.4重量部を第1の無機微粉体として及び球状シリカ微粉体（BET比表面積20m<sup>2</sup>/g、個数平均一次粒径100nm、球形度Ψ0.98）0.2重量部を第2の無機微粉体として外添し、磁性黒色トナーNo. 1を調製した。

【0216】得られた磁性黒色トナーNo. 1の各特性を表4に示す。磁性黒色トナーNo. 1のSF-1も141であり、SF-2も127であった。さらに、磁性黒色トナーNo. 1の粘弾性曲線を図2に示す。

【0217】表4に示す耐ブロッキング性は下記の如くして評価した。

#### 【0218】耐ブロッキング性試験

約10gのトナーを100ccポリコップに入れ、50℃で3日放置した後、目視で評価する。

A：凝集物は見られない。

B：凝集物は見られるが容易に崩れる。

C：凝集物が見られるが振れば崩れる。

D：凝集物をつかむ事ができ容易に崩れない。

【表2】

【0219】

	種類	DSCにおける吸熱 メインピーク温度 (℃)	Mw	Mn	Mw/Mn
ワックスNo.1	低分子量ポリエチレンワックス	107	880	800	1.1
ワックスNo.2	精製パラフィンワックス	75	500	420	1.2
ワックスNo.3	精製ナゾールワックス	98	1350	800	1.7
ワックスNo.4	精製エステルワックス	78	1100	570	1.9
ワックスNo.5	長鎖アルキルアルコールワックス	105	830	470	1.9
ワックスNo.6	低分子量ポリプロピレンワックス	143	19000	4000	4.8
ワックスNo.7	低分子量ポリエチレンワックス	128	7700	2200	3.5
ワックスNo.8	パラフィンワックス	55	370	285	1.3

## 【0220】比較例1

結着樹脂No. 1のかわりに結着樹脂No. 5を使用することを除いて実施例1と同様にして比較磁性黒色トナー粒子No. 1を生成し、さらに実施例1と同様にして比較磁性黒色トナーNo. 1を得た。得られた比較磁性黒色トナー粒子No. 1と比較磁性黒色トナーNo. 1の各特性を表3及び4に示す。

## 【0221】比較例2

結着樹脂No. 1のかわりに結着樹脂No. 6を使用することを除いて実施例1と同様にして比較磁性黒色トナー粒子No. 2を生成し、さらに実施例1と同様にして比較磁性黒色トナーNo. 2を得た。得られた比較磁性黒色トナー粒子No. 2と比較磁性黒色トナーNo. 2の各特性を表3及び4に示す。

【0222】また、比較磁性トナーNo. 2の粘弾性曲線を図3に示す。

## 【0223】比較例3

結着樹脂No. 1のかわりに結着樹脂No. 7を使用することを除いて実施例1と同様にして比較磁性黒色トナー粒子No. 3を生成し、さらに実施例1と同様にして比較磁性黒色トナーNo. 3を得た。得られた比較磁性黒色トナー粒子No. 3と比較磁性黒色トナーNo. 3の各特性を表3及び4に示す。

## 【0224】比較例4

結着樹脂No. 1のかわりに結着樹脂No. 8を使用することを除いて実施例1と同様にして比較磁性黒色トナー粒子No. 4を生成し、さらに実施例1と同様にして比較磁性黒色トナーNo. 4を得た。得られた比較磁性黒色トナー粒子No. 4と比較磁性黒色トナーNo. 4の各特性を表3及び4に示す。

## 【0225】比較例5

20 固体ワックスNo. 1のかわりに固体ワックスNo. 6を使用することを除いて、実施例1と同様にして比較磁性黒色トナー粒子No. 5を生成し、さらに実施例1と同様にして比較磁性黒色トナーNo. 5を得た。得られた比較磁性黒色トナー粒子No. 5と比較磁性黒色トナーNo. 5の各特性を表3及び4に示す。

## 【0226】比較例6

30 固体ワックスNo. 1のかわりに固体ワックスNo. 7を使用することを除いて、実施例1と同様にして比較磁性黒色トナー粒子No. 6を生成し、さらに実施例1と同様にして比較磁性黒色トナーNo. 6を得た。得られた比較磁性黒色トナー粒子No. 6と比較磁性黒色トナーNo. 6の各特性を表3及び4に示す。

## 【0227】比較例7

固体ワックスNo. 1のかわりに固体ワックスNo. 8を使用することを除いて、実施例1と同様にして比較磁性黒色トナー粒子No. 7を生成し、さらに実施例1と同様にして比較磁性黒色トナーNo. 7を得た。得られた比較磁性黒色トナー粒子No. 7と比較磁性黒色トナーNo. 7の各特性を表3及び4に示す。

## 【0228】実施例2乃至4

40 結着樹脂No. 1のかわりに結着樹脂No. 2乃至4を使用することを除いて実施例1と同様にして磁性黒色トナーNo. 2乃至4を生成し、さらに実施例1と同様にして磁性黒色トナーNo. 2乃至4を得た。得られた磁性黒色トナーNo. 2乃至4の各特性を表3及び4に示す。

## 【0229】実施例5乃至8

50 固体ワックスNo. 1のかわりに固体ワックスNo. 2乃至5を使用することを除いて実施例1と同様にして磁性黒色トナーNo. 5乃至8を生成し、さらに実施例1

と同様にして磁性黒色トナーNo. 5乃至8を得た。得られた磁性黒色トナーNo. 5乃至8の各特性を表3及び4に示す。

#### 【0230】実施例9

磁性黒色トナー粒子No. 1の100重量部に対して、ジメチルジクロロシランで処理した乾式シリカ（日本アエロジル（株），R972）を1.6重量部外添して磁性黒色トナーNo. 9を得た。

#### 【0231】実施例10

磁性黒色トナー粒子No. 1の100重量部に対して、ヘキサメチルジシラザンで処理した後にジメチルシロコンオイルで処理された疎水性乾式シリカ微粉体（個数平均一次粒径12nm）1.6重量部を外添して磁性黒色トナーNo. 10を得た。

#### 【0232】

#### 【表3】

	磁性トナーNo	使用は結着樹脂No	使用はリソグロNo	磁性トナー粒子を構成している結着樹脂の物性						
				THF不溶分の含有量(wt%)	THF可溶成分の特性					
					Mw	Mn	Mw/Mn	分子量5万未満の成分の含有量(wt%)	分子量5万～50万の成分の含有量(wt%)	分子量50万超の成分の含有量(wt%)
実施例1	磁性トナーNo. 1	1	1	0	147,000	13,800	10.6	56	34	10
比較例1	比較磁性トナーNo. 1	5	1	6	590,000	37,000	15.9	43	30	27
比較例2	比較磁性トナーNo. 2	6	1	0	348,000	6,450	54.0	63	17	20
比較例3	比較磁性トナーNo. 3	7	1	9	760,000	58,500	12.8	27	53	20
比較例4	比較磁性トナーNo. 4	8	1	0	11,000	5,600	2.0	78	22	0
比較例5	比較磁性トナーNo. 5	1	6	0	147,000	13,800	10.6	56	34	10
比較例6	比較磁性トナーNo. 6	1	7	0	147,000	13,800	10.6	56	34	10
比較例7	比較磁性トナーNo. 7	1	8	0	147,000	13,800	10.8	56	34	10
実施例2	磁性トナーNo. 2	2	1	0	138,000	12,600	10.9	62	29	9
実施例3	磁性トナーNo. 3	3	1	0	335,000	19,700	17.0	51	41	8
実施例4	磁性トナーNo. 4	4	1	2	395,000	22,700	17.4	52	27	21
実施例5	磁性トナーNo. 5	1	2	0	147,000	13,800	10.6	56	34	10
実施例6	磁性トナーNo. 6	1	3	0	147,000	13,800	10.8	56	34	10
実施例7	磁性トナーNo. 7	1	4	0	147,000	13,800	10.8	56	34	10
実施例8	磁性トナーNo. 8	1	5	0	147,000	13,800	10.6	56	34	10

#### 【0233】

#### 【表4】

	磁性トナーNo	磁性トナーの粘弾性特性					磁性トナー粒子の形状係数に関する値			磁性トナーの重量平均粒径(μm)	温度50℃における流動性
		温度100℃におけるtan δの値C	温度150℃におけるtan δの値D	比D/C	温度150℃乃至190℃におけるtan δの値E		SF-1	SF-2	B/A		
					最小値(Emin)	最大値(Emax)					
実施例1	磁性トナーNo. 1	1.00	1.63	1.63	1.31	1.69	141	127	0.64	6.9	A
比較例1	比較磁性トナーNo. 1	1.00	0.72	0.72	0.70	0.85	165	139	0.64	7.5	A
比較例2	比較磁性トナーNo. 2	1.00	0.85	0.85	0.80	0.95	155	135	0.64	8.0	A
比較例3	比較磁性トナーNo. 3	0.89	0.69	0.77	0.85	0.92	157	139	0.60	10.6	A
比較例4	比較磁性トナーNo. 4	7.50	4.50	0.22	7.50	2.20	162	143	0.69	6.3	C
比較例5	比較磁性トナーNo. 5	1.00	1.62	1.62	1.30	1.67	142	127	0.64	7.1	A
比較例6	比較磁性トナーNo. 6	1.00	1.62	1.62	1.30	1.68	165	143	0.69	6.9	A
比較例7	比較磁性トナーNo. 7	1.10	1.70	1.54	1.31	1.72	147	133	0.65	7.0	D
実施例2	磁性トナーNo. 2	1.00	1.44	1.44	1.29	1.51	142	127	0.65	7.5	A
実施例3	磁性トナーNo. 3	1.00	1.69	1.69	1.37	1.83	141	127	0.64	7.0	A
実施例4	磁性トナーNo. 4	1.00	1.19	1.19	1.08	1.43	142	126	0.64	7.1	A
実施例5	磁性トナーNo. 5	1.01	1.65	1.63	1.33	1.70	143	127	0.63	6.9	B
実施例6	磁性トナーNo. 6	1.00	1.65	1.64	1.31	1.69	141	127	0.62	6.9	A
実施例7	磁性トナーNo. 7	1.01	1.65	1.63	1.32	1.70	142	126	0.63	7.1	B
実施例8	磁性トナーNo. 8	1.01	1.66	1.64	1.31	1.70	144	128	0.63	6.9	A

【0234】非磁性カラートナーの製造例を次に記載する。

#### 【0235】製造例1

- ・スチレン単量体 165重量部
- ・n-ブチルアクリレート単量体 35重量部
- ・フタロシアニン顔料 14重量部
- (C. I. Pigment Blue 15:3)
- ・線状ポリエステル樹脂 10重量部

- (ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAとフタル酸との重縮合物、酸価8)  
 ・ジアルキルサリチル酸のアルミニウム化合物 2重量部  
 ・ジビニルベンゼン 0.5重量部  
 ・C<sub>22</sub>のアルキルカルボン酸とC<sub>22</sub>のアルキルアルコール  
 とのエステルワックス 30重量部  
 (DSC吸熱メインピーク値75℃、半値幅3℃)

【0236】以上の混合物を、アトライターを用いて3時間分散させた後、重合開始剤であるラウロイルパーオキサイド3重量部を添加した単量体組成物を、水1200重量部とリン酸三カルシウム7重量部とを混合した70℃の水溶液に投入した後、TK式ホモミキサーで、10,000rpmで撹拌して10分間造粒した。その後、高速撹拌器からプロペラ撹拌羽根に撹拌器を変え、60rpmで重合を10時間継続させた。重合終了後、希塩酸を添加し、リン酸カルシウムを除去せしめた。更に洗浄、乾燥を行い、重量平均粒径が6.5μmである非磁性シアントナー粒子を得た。得られたシアントナー粒子の断面を観察したところ、図10に示す様な低軟化点物質が外殻樹脂で覆われた構造をしていた。

【0237】上記シアントナー粒子100重量部と疎水性シリカ微粉体1.5重量部をヘンシェルミキサーで混合し、非磁性シアントナーを得た。

【0238】シアントナーは、SF-1が105であ

り、ジビニルベンゼンで架橋されたスチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合体及び線状ポリエステル樹脂からなる結着樹脂100重量部に対して、約15重量部(トナー基準で約12重量%)のエステルワックスを含有し、THF不溶分を約10重量%(結着樹脂基準)含有していた。シアントナーの各物性を表5に示す。

#### 【0239】製造例2

着色剤としてイエロー着色剤(C. I. ピグメントイエロー173)を使用する以外は、製造例1と同様にして非磁性イエロートナーを調製した。各物性を表5に示す。

#### 【0240】製造例3

着色剤としてマゼンタ着色剤(C. I. ピグメントレッド122)を使用する以外は、製造例1と同様にして非磁性マゼンタトナーを調製した。各物性を表5に示す。

#### 【0241】

【表5】

	G' (dyn/cm <sup>2</sup> )	G'' (dyn/cm <sup>2</sup> )	比(G'/G'')	G' (dyn/cm <sup>2</sup> )	G'' (dyn/cm <sup>2</sup> )	比(G'/G'')	G' (dyn/cm <sup>2</sup> )	G'' (dyn/cm <sup>2</sup> )	tan(δ)の極大値	重量平均粒径(μm)	SF-1	THF不溶分の含有量(重量%)	結着樹脂のGPC		耐ブロッキング性
													マイベーク分子量	分子量10万以上の領域のピーク又はショルダーの分子量	
シアントナー	7×10 <sup>6</sup>	3×10 <sup>6</sup>	233	1×10 <sup>6</sup>	3×10 <sup>6</sup>	3.3	1×10 <sup>6</sup>	2×10 <sup>6</sup> /50℃	3/70℃	6.5	105	9.8	22,000	15万, 110万(S)	A
イエロートナー	7×10 <sup>6</sup>	4×10 <sup>6</sup>	175	1×10 <sup>6</sup>	4×10 <sup>6</sup>	2.5	1×10 <sup>6</sup>	2×10 <sup>6</sup> /51℃	3/68℃	6.3	106	10.3	21,000	13万, 115万(S)	A
マゼンタトナー	7×10 <sup>6</sup>	3×10 <sup>6</sup>	233	1×10 <sup>6</sup>	3×10 <sup>6</sup>	3.3	1×10 <sup>6</sup>	2×10 <sup>6</sup> /50℃	3/68℃	6.0	103	7.8	23,000	16万, 100万(S)	A

(注) S: ショルダーの略

#### 【0242】実施例11

一次帯電ローラーとしてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー(直径12mm, 当接圧50g/cm)を使用し、静電潜像担持体として感光体製造例3のOPC感光ドラムを用いレーザー露光(600dpi)により暗部電位V<sub>D</sub>を-600Vとし、明部電位V<sub>L</sub>を-100Vとしたデジタル潜像を形

- ・フェノール樹脂 100重量部
- ・グラファイト(粒径約7μm) 90重量部
- ・カーボンブラック 10重量部

【0243】次いで、OPC感光ドラムと現像器4-4の該現像スリーブとの間隙(S-D間)を300μmとし現像磁極80mT(800ガウス)、トナー規制部材として厚み1.0mm、自由長10mmのシリコーンゴ

成した。黒色現像器には図5の構成のものを、図4の現像器4-4の位置で用い、現像スリーブ102として下記の構成の層厚約7μm、JIS B0601-1982の中心線平均粗さ(Ra)2.2μmの樹脂層を、表面をブラストした直径16mmのアルミニウム円筒上に形成した現像スリーブを使用した。

ム製ブレードを14.7N/m(15g/cm)の線圧で当接させた。現像バイアスとして直流バイアス成分V<sub>dc</sub>=-450V、重畳する交流バイアス成分V<sub>pp</sub>=-1200V、f=2000Hzを用いた。



【0244】OPC感光ドラムのクリーニングブレードとして厚み2.0mm、自由長8mmのウレタンゴム製ブレードを24.5N/m(25g/cm)の線圧で当接させた。プロセススピードは94mm/secとし、現像スリーブの周速 $V_t$ と感光体周速 $V$ の比 $V_t/V$ を1.5として順方向に回転させた。磁性黒色トナーとしては磁性黒色トナーNo.1を使用した。

【0245】イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーをそれぞれ図6に示す現像器4-1、4-2、4-3に導入し非磁性一成分現像法により前述の画像形成条件で、23℃、65%RH環境下で各色トナーのトナー像を反転現像方法により形成した。OPC感光ドラム1から各色トナー像をOPC感光体と圧接している中間転写体5に逐次転写し、中間転写体5上の4色のトナー像を、転写電流として+6 $\mu$ Aがドラムに流れるように転写ローラー7に電圧を印加して、秤量75g/m<sup>2</sup>の転写材(普通紙)を中間転写体へ転写ローラー7により押圧しながら転写し、次いで転写材上の4色トナー像をオイルレス加熱加圧定着装置25により熱定着をおこなってフルカラー画像を作成した。

【0246】加熱加圧定着25においては、上ローラー11として外径40mmのアルミ芯金上に厚さ3mmのシリコンゴム層と最外層として50 $\mu$ mのフッ素樹脂(PFA)層を設けたものを用い、また下ローラー10として外径40mmアルミ芯金上に2mmのシリコンゴム層と最外層として50 $\mu$ mのフッ素樹脂(PFA)層を設けたものを用い、加圧力45kg、定着ニップ幅6.5mm、定着速度を120mm/sとして上ローラー表面温度を所定温度に設定して光沢度、定着性評価をおこなった。

【0247】OPC感光ドラム1から中間転写体5への各色トナーの転写効率は95~98%であり、中間転写体5から転写材Pへの転写効率は95~98%となり、総合的にも90~96%と高い転写効率を示し、トナー像は混色性に優れ、転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好なフルカラー画像が得られた。

【0248】定着画像の光沢度(グロス)は、各色モードでベタ画像部をハンディ光沢計グロスメータPG-3D(日本電色工業製)を用いて光の入射角75度の条件で測定した。

【0249】結果を表6に示す。

【0250】実施例12乃至20及び比較例9乃至14 磁性黒色トナーNo.2乃至10及び比較磁性黒色トナーNo.1乃至7を使用することを除いて実施例11と同様にして画出し試験をおこない評価した。結果を表6に示す。

【0251】実施例21

感光体No.3(水に対する接触角102度)のかわりに感光体No.1(水に対する接触角95度)を使用する以外は実施例11と同様にして画出し試験をおこなったところ、実施例11と比較して多数枚耐久性が劣っており、感光体における転写残トナーの量も多かった。

【0252】実施例22

感光体No.1のかわりに感光体No.2(水に対する接触角74度)を使用する以外は実施例11と同様にして画出し試験をおこなったところ、実施例11及び21と比較して多数枚耐久性に劣り、感光体における転写残トナーの量も多かった。

【0253】

【表6】

	トナー	各定着温度における定着画像のグロス値					黒トナーの 定着温度範囲 (℃)	黒トナーの 画質	黒トナーの多 数枚耐久性	黒トナーの 加熱ローラ に対する耐 巻きつき性	フルカラー 画像の画質
		150℃	160℃	170℃	180℃	190℃					
実施例 11	磁性黒トナー No.1	5.3	7.2	10.5	13.5	17.0	145~220	A	A	A	A
	イエロートナー	8.5	9.5	10.5	12.0	14.0					
	マゼンタトナー	8.5	9.5	11.0	12.5	15.0					
	シアントナー	9.0	10.5	11.5	13.0	16.0					
比較例 8	比較磁性黒トナー No.1	3.5	4.0	5.0	5.5	6.5	165~220	B	A	A	D
比較例 9	比較磁性黒トナー No.2	3.0	3.5	4.0	4.5	5.5	145~220	A	A	A	D
比較例 10	比較磁性黒トナー No.3	—	3.0	4.0	4.5	5.5	175~220	A	A	A	D
比較例 11	比較磁性黒トナー No.4	15.0	22.0	30.0	—	—	150~170	C	D	C	—
比較例 12	比較磁性黒トナー No.5	—	—	—	—	—	なし	—	—	C	—
比較例 13	比較磁性黒トナー No.6	—	—	10.5	12.0	15.0	170~220	C	C	C	A
比較例 14	比較磁性黒トナー No.7	—	12.0	—	—	—	160	D	D	C	—
実施例 12	磁性黒トナー No.2	6.5	7.5	11.0	14.5	19.0	140~210	A	A	A	A
実施例 13	磁性黒トナー No.3	4.0	6.5	9.5	12.0	16.0	155~220	A	B	A	A
実施例 14	磁性黒トナー No.4	4.0	8.0	9.0	11.0	14.0	165~220	A	B	A	A
実施例 15	磁性黒トナー No.5	6.0	8.0	11.5	14.5	19.0	140~210	B	C	B	B
実施例 16	磁性黒トナー No.6	5.5	7.5	10.0	13.0	18.0	145~220	B	B	B	B
実施例 17	磁性黒トナー No.7	5.5	7.0	9.0	12.0	16.0	145~200	B	C	B	B
実施例 18	磁性黒トナー No.8	7.0	8.5	11.0	14.0	19.0	140~210	A	A	B	A
実施例 19	磁性黒トナー No.9	5.3	7.2	10.5	13.5	18.0	145~220	B	C	A	B
実施例 20	磁性黒トナー No.10	5.3	7.2	10.5	13.5	18.0	145~220	B	A	A	A

【0254】(記) 比較例 11 においては、温度 180℃以上で高温オフセットが発生した。

【0255】比較例 12 においては、温度 150℃以上で加熱ローラに普通紙が巻きついてしまった。

【0256】比較例 13 においては、温度 160℃以下で低温オフセットが発生した。

【0257】比較例 14 においては、温度 150℃では低温オフセットが発生し、温度 170℃以上では高温オフセットが発生した。

【0258】比較例 11, 12 及び 14 では温度 185℃におけるフルカラー画像の定着がおこなえず、評価できなかった。

#### 【0259】評価方法

(1) 黒色トナーの定着温度範囲：

50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、やわらかい薄紙により定着画像を3回摺擦し、摺擦前後での画像濃度低下率が10%未満の定着温度であり、低温オフセット及び高温オフセットが発生しない定着温度である。

【0260】(2) 黒トナーの定着画像の画質

A (優)：画像周辺にトナーの飛び散りがなく、ドット潜像の再現性に優れている。

B (良)：画像周辺にトナーの飛び散りがあるが少なく、ドット潜像の再現性に優れている。

C (普通)：画像周辺にトナーの飛び散りがみられ、ドット潜像に対応するトナー画像に少し欠損があるものがある。

D (悪い)：画像周辺にトナーの飛び散りが多くみられ、ドット潜像に対応するトナー画像に欠損があるものが多くみられる。

【0261】(3) 黒トナーの多数枚耐久性

A (優)：5000枚耐久後でも画像濃度が安定しており、非画像部にカブリがほとんどない。

B (良)：5000枚耐久後でも画像濃度が安定しているが、非画像部にカブリが少しみられる。

C (普通)：5000枚耐久後では画像濃度が少し低下し、非画像部にカブリがみられる部分がある。

D (悪い)：5000枚耐久後では画像濃度が明らかに低下し、非画像部にカブリが多くみられる。

【0262】(4) 黒トナー画像の定着時における加熱ローラに対する耐巻き付き性

定着スピード50mm/secで温度200℃で評価した。

A (優)：加熱ローラへの巻き付きは発生しない。

B (普通)：加熱ローラに少し転写紙が巻き付くように排出される。

C (悪い)：加熱ローラに転写紙が巻き付くことがある。

【0263】(5) フルカラー画像の画質 (4色使用) 定着温度185℃で、標準フルカラー画像サンプルと対比して目視で評価した。

A (優)：高画質であり、フルカラー画像内のグロス差が3.0以内である。

B (良)：Aと比較して画質が少し劣り、フルカラー画像内にグロス差が3.1~5.0ある。

C (普通)：Bと比較して画質が少し劣り、フルカラー画像内にグロス差が5.1~7.0ある。

D (悪い)：Cと比較して画質が少し劣り、フルカラー画像内にグロス差が7.1以上ある。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 トナーの THF 可溶分の分子量分布に関する説明図である。

【図 2】 本発明の磁性黒色トナーの粘弾性特性を示す図である。

【図 3】 比較例の磁性黒色トナーの粘弾性特性を示す図である。

【図 4】 本発明のマルチカラー又はフルカラー画像形成方法を実施するための一具体例を示す概略の説明図である。

【図 5】 磁性黒色トナーを有する現像機の一具体例を示す概略の説明図である。

【図 6】 非磁性カラートナーを有する現像機の一具体例を示す概略の説明図である。

【図 7】 本発明のマルチカラー又はフルカラー画像形成方法を実施するための他の具体例を示す概略の説明図である。

【図 8】 本発明のマルチカラー又はフルカラー画像形成方法を実施するための他の具体例を示す概略の説明図である。

【図 9】 トナーの SF-1 と SF-2 との関係を示す説明図である。

【図 10】 非磁性カラートナー粒子の断面の一例を示す説明図である。

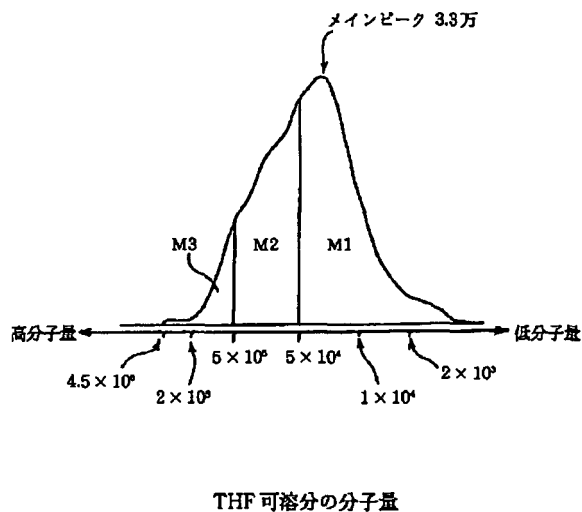
【図 11】 静電荷潜像担持体である感光ドラムの層構成を説明するための図である。

【図 12】 従来マルチカラー又はフルカラー画像を形成するために使用されているオイル塗布装置を有する加熱加圧定着装置の概略の説明図である。

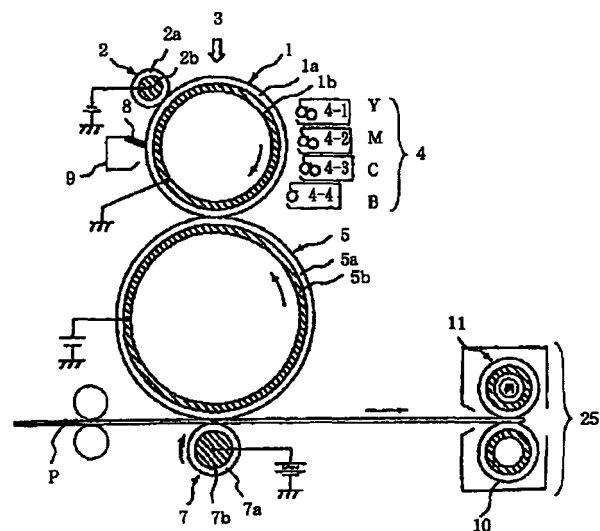
## 【符号の説明】

- 1 静電荷潜像担持体（感光体）
- 2 帯電ローラー
- 3 画像露光
- 4 現像器
- 5 中間転写体
- 6 バイアス電源
- 7 転写ローラー
- 10 加圧ローラー
- 11 加熱ローラー
- 20 P 転写材

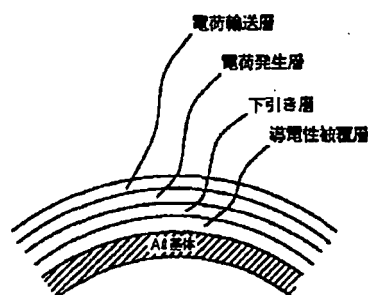
【図 1】



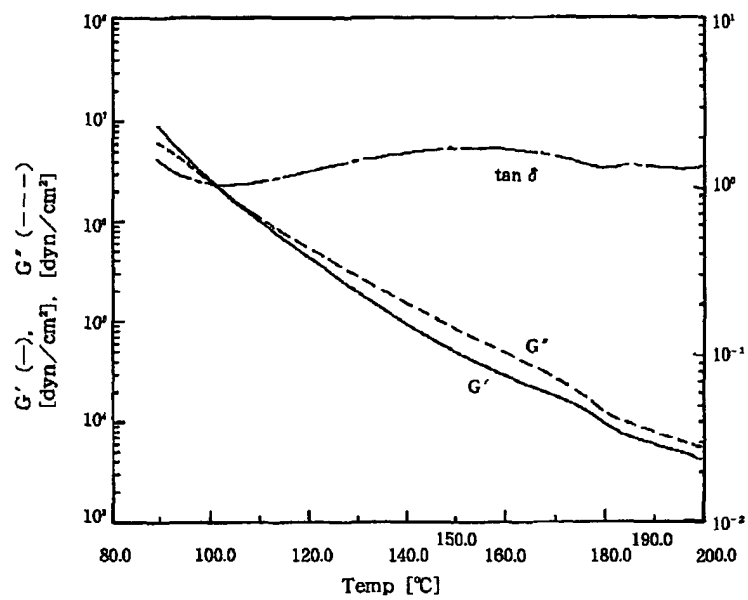
【図 4】



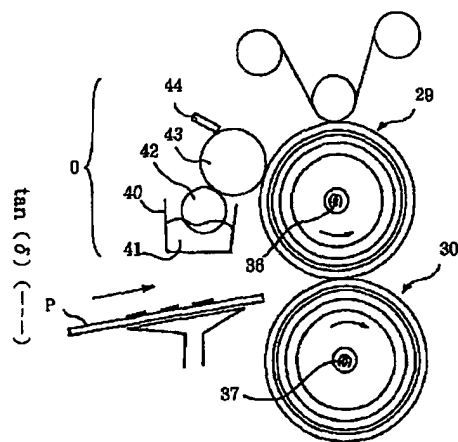
【図 11】



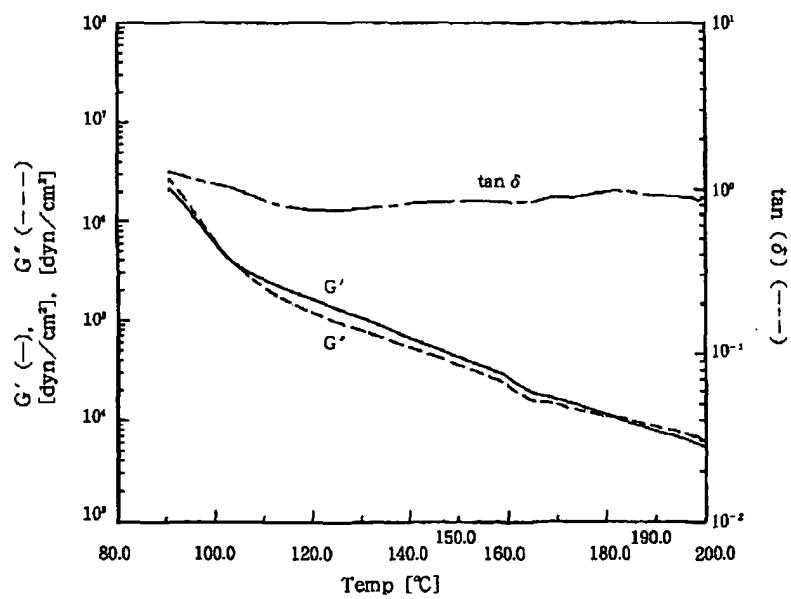
【図2】



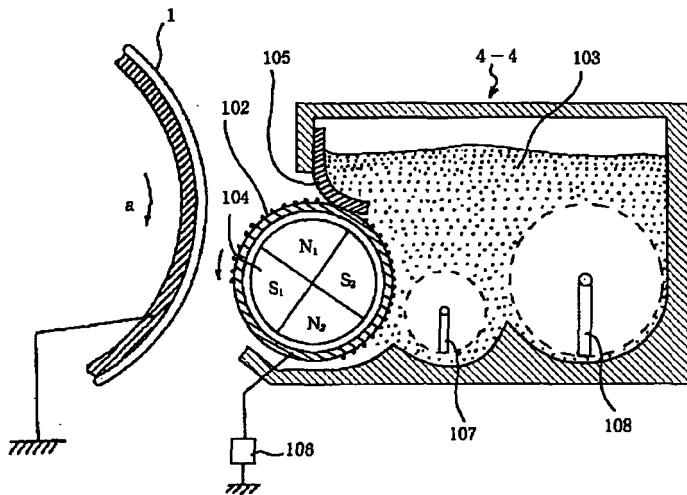
【図12】



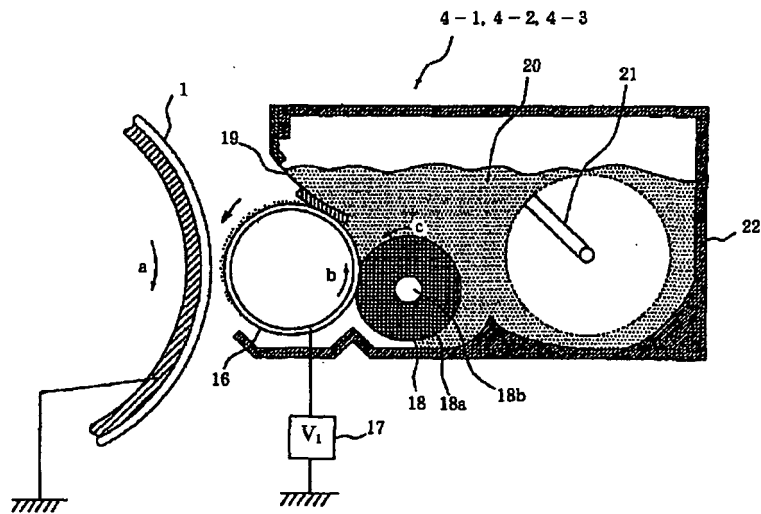
【図3】



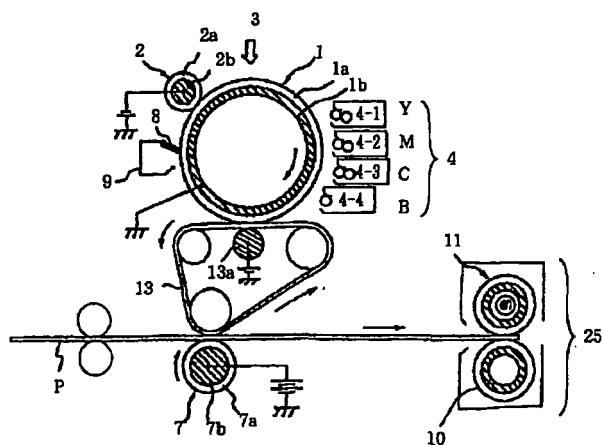
【図5】



【図6】

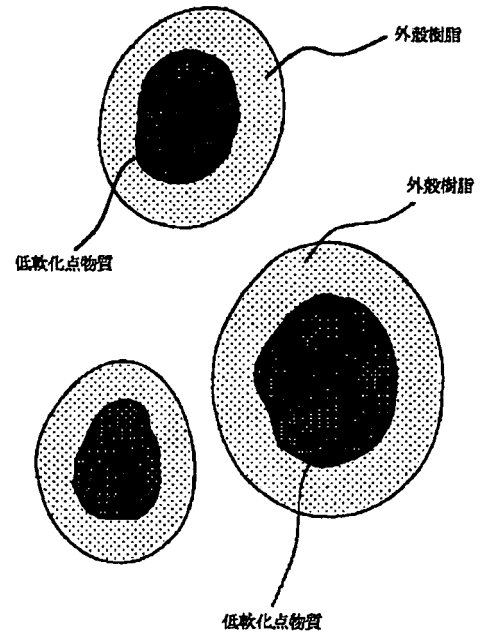


【図8】

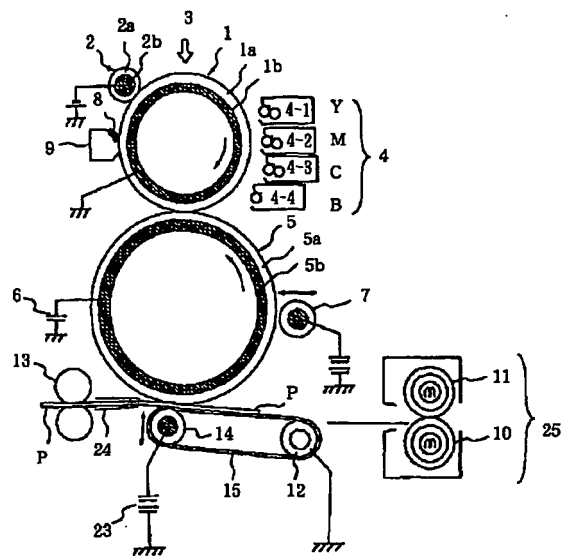


【図10】

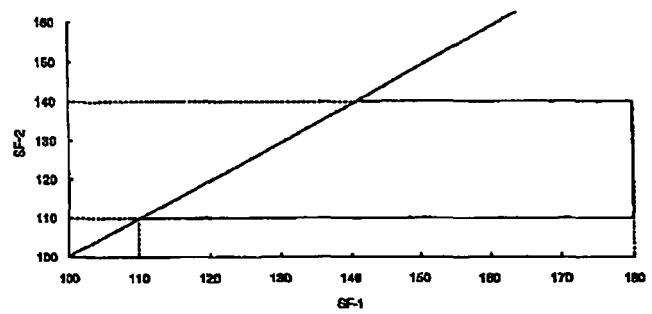
非磁性カークナー粒子の断面



【図7】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 G 15/20

識別記号  
1 0 1  
1 0 3  
1 1 1

F I  
G 0 3 G 9/08 3 0 1  
3 2 1  
3 2 5  
3 6 1  
3 6 5  
3 7 1  
3 7 4

(72)発明者 遊佐 寛  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 高野 雅雄  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 唐木 由紀  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 野沢 圭太  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内